OBERFLÄCHENSTRUKTUR UND PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON REINEM UND MIT LITHIUM(I) SOWIE TANTAL(V) DOTIERTEM TITANDIOXID IN DER ANATASMODIFIKATION

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität

Berlin

vorgelegt von

Jörg Oguntke

aus

Neiße

1969

D 188

1970

OBERFLÄCHENSTRUKTUR UND PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON REINEM UND MIT LITHIUM(I) SOWIE TANTAL(V) DOTIERTEM TITANDIOXID IN DER ANATASMODIFIKATION

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Freien Universität

Berlin

vorgelegt von

Jörg Oguntke

aus

Neiße

1969

D 188

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichter: Prof. Dr. K.F. Jahr

2. Berichter: Prof. Dr. W. Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 1969

Tag der Promotion: 23. FEB. 1970

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Problemstellung	4
2	Darstellung der Präparate	12
2.1	Dotierung	13
2.2	Temperung	14
3	Oberflächenstruktur von TiO_2 in der Anatasmodifikation	16
3.1	Analytische Bestimmung des H_2O-Gehaltes	19
3.2	IR-spektroskopische und analytische Bestimmung des OH^--Gehaltes	25
3.3	Bestimmung der spezifischen Oberflächen	33
3.4	Kornwachstum	4o
3.5	Bestimmung der Dichte	41
3.6	Reduktion der Oberfläche	46
3.7	Zusammenstellung und Diskussion der Meßergebnisse	48
4	Photochemische Reaktionen	69
4.1	Optische Absorptionsspektren	7o
4.2	Photochemische Bildung von Titanperoxid	75
4.3	Ausbleichwirkung von TiO_2 auf adsorbiertes Chlorazol Sky Blue FF	77
4.4	Zusammenstellung und Diskussion der Meßergebnisse	82
5	Zusammenfassung	1o7
6	Experimentelle Hinweise	112
	Literaturverzeichnis	114

1 Einführung und Problemstellung

Als "störungsempfindlich" werden Eigenschaften fester Stoffe bezeichnet, deren Meßwerte in Abhängigkeit von der Darstellung der Verbindungen Abweichungen von der auf Grund der Bindungsverhältnisse zu erwartenden Konstanz zeigen, die nicht als Meßfehler zu deuten sind. Zu diesen Eigenschaften gehören z.B. die Ionen- und Elektronenleitfähigkeit, das optische Absorptionsspektrum, magnetische Eigenschaften, Diffusionserscheinungen und das chemische Reaktionsverhalten.

Eine befriedigende Deutung der Störungsempfindlichkeit ist nach eingehenden Untersuchungen von FRENKEL, SCHOTTKY und WAGNER (1) sowie von POHL (2) nur bei Annahme einer partiellen Störung des Kristallgitters der Verbindung und damit einer Veränderung des energetischen Zustandes der Valenzelektronen durch Störung der Bindung zwischen den Gitterbausteinen möglich. Eine Phasenumwandlung wird hierbei ausgeschlossen. Kristallgitterstörungen dieser Art können entweder auf Grund der Darstellungsbedingungen oder durch nachträgliche Einwirkung, z. B. durch Temperatur, Druck oder elektromagnetische Strahlung, auf nahezu fehlerfreie Kristalle entstehen. Dabei lassen sich in stöchiometrisch zusammengesetzten Ionenkristallen bei genügend hoher Temperatur Gleichgewichtseinstellungen annehmen, die als Grenztypen atomarer Fehlordnung anzusehen sind.
Oxidische Halbleiter sind dagegen in reiner Form vorwiegend durch nichtstöchiometrische Zusammensetzung fehlgeordnet.

Ein geringer Teil der den Kristall aufbauenden Komponenten ist im Über- oder Unterschuß vorhanden, ohne daß dies zu einer Modifikationsänderung führt. Die hierdurch bedingte partielle Störung des Kristallgitters ist aus Gründen der Elektroneutralität mit einer "Elektronenfehlordnung" (Elektronen oder Defektelektronen in einer zur Fehlstellenkonzentration und -ladung äquivalenten Zahl) verbunden. Eine zusätzliche atomare und Elektronenfehlordnung muß in Gegenwart gitterfremder Verbindungen bei Einbau in das Wirtsgitter angenommen werden, wobei entweder Substitution von Gitterbausteinen oder aber eine Besetzung von Zwischengitterplätzen möglich ist.

Eine Entscheidung über die Art der Fehlordnung ist bei Beteiligung der Gasphase an der Fehlordnungsreaktion im allgemeinen durch Ermittlung der charakteristischen Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit vom Partialdruck der anionischen Komponente in der Gasphase, bei oxidischen Halbleitern also vom O_2-Partialdruck und Vergleich mit der nach dem Massenwirkungsgesetz für verschiedene Fehlordnungsreaktionen berechneten Druckabhängigkeit möglich. Hierbei werden ideale Bedingungen, d.h. geringe Fehlstellenkonzentration und homogene Verteilung über das Kristallvolumen vorausgesetzt.

Der in den tetragonalen Modifikationen Anatas und Rutil sowie als rhombischer Brookit kristallisierende n-Halbleiter Titandioxid ist ebenfalls nichtstöchiometrisch fehlgeordnet. Die bisher aus experimentellen Gründen fast ausschließlich untersuchte und über einen weiten Temperaturbereich allein

stabile Rutilphase weist stets einen Kationenüberschuß auf, so daß folgende Fehlordnungsarten möglich sind:

a) TiO_{2-x}, Leerstellen im Sauerstoffionen-Teilgitter bzw.

b) $Ti_{1+x}O_2$, Titanionen auf Zwischengitterplätzen.

Als wahrscheinlich wird heute eine Fehlordnung durch Titanionen auf Zwischengitterplätzen angesehen, obgleich eine eindeutige Entscheidung zwischen beiden Fehlordnungsmöglichkeiten durch Leitfähigkeitsmessungen am Rutil aus experimentellen Gründen (methodisch begrenzte Meßgenauigkeit, mögliche Überlagerung verschiedener Fehlordnungsgleichgewichte, verfälschender Einfluß von Verunreinigungen) nicht möglich ist. Bei dieser Betrachtung der Fehlordnung wird vorausgesetzt, daß eine homogene Verteilung der Fehlstellen im Kristallvolumen vorliegt und daß im Gleichgewichtszustand die Diffusion und Wechselwirkung mit der Gasphase nicht durch eine zu geringe Platzwechselgeschwindigkeit behindert wird.

Die beiden anderen Modifikationen des TiO_2, Anatas und Brookit, sind metastabil und wandeln sich bei höheren Temperaturen in die stabile Rutilphase um. Hierbei sind Stabilität der Modifikationen und Lage des Umwandlungsbereiches an die Gegenwart anionischer (OH^-, Cl^-, SO_4^{2-}) oder kationischer Verunreinigungen (z.B. Schwermetallionen) gebunden. Da eine p_{O_2}-Abhängigkeit der elektrischen Volumenleitfähigkeit von TiO_2 erst oberhalb der sogenannten "Einfriertemperatur" von etwa 700-800°C, also im Stabilitätsbereich der Rutilphase und bei einem Gleichgewicht zwischen Kristallvolumen und Gasphase beobachtet wird (3), scheidet

eine Fehlordnung der metastabilen Phasen des TiO_2, wie sie im Rutil als Übergang zu einer sauerstoffärmeren Phase durch Sauerstoffabspaltung bei höheren Temperaturen vorliegt, aus. Eine Wechselwirkung des TiO_2 mit der Sauerstoff-Gasphase ist unterhalb dieser Temperatur, also im Stabilitätsbereich der Anatasphase, als weitgehend auf Sorptionsvorgänge an der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Bereichen beschränkt anzusehen. Diese Oberflächenreaktionen werden in starkem Maße durch Überschuß- oder Defektelektronen aus Fehlstellen (Störhalbleiter) sowie durch energetische Erzeugung von Elektron-Defektelektronpaaren (Eigenhalbleiter) beeinflußt.

Da eine Volumeneigenfehlordnung in Analogie zum Rutil für die metastabile Anatasphase nicht zu erwarten ist, wird überwiegend mit einer Fehlordnung auf Grund der durch die Darstellungsbedingungen stets vorhandenen und zur Stabilisierung der Anatasphase erforderlichen Fremdionen zu rechnen sein; in sehr reinem Anatas sind hierfür bereits OH^--Ionen ausreichend. Eine Fremdfehlordnung des TiO_2 kann auch durch eine zusätzliche Dotierung mit Fremdionen erzeugt werden. Bei den zur Darstellung von Anatas führenden hydrolytischen Verfahren entstehen zunächst röntgenamorphe Produkte, an die die Fremdionen adsorbiert sind; ihr Einbau in das Kristallgitter kann erst bei der durch Temperung bewirkten Rekristallisation zum Anatas erfolgen. Eine homogene Verteilung der Fremdionen über das Kristallvolumen ist jedoch selbst bei den maximal möglichen Temperaturen des

Existenzbereiches der metastabilen Anatasphase auf Grund fehlender Diffusionsmöglichkeiten und zu geringer Platzwechselgeschwindigkeit nicht zu erwarten; es muß vielmehr damit gerechnet werden, daß es lediglich zur Ausbildung gestörter Grenzflächen kommt und eine Fehlordnung damit auf oberflächennahe Bereiche beschränkt bleibt. Eine der Fehlordnung im Rutil ähnliche Art der Fehlordnung durch nichtstöchiometrische Zusammensetzung (Sauerstoffleerstellen) ist im Existenzbereich der Anatasphase lediglich in Oberflächenbereichen in Gegenwart von Reduktionsmitteln, z.B. Alkohol, zu erwarten.

Der Einfluß elektromagnetischer Strahlung auf das Oberflächenverhalten von TiO_2 wird deutlich durch die bereits seit längerer Zeit bekannte photochemische Wirksamkeit von TiO_2, besonders in der Anatasform, die z.B. auch aus dem Verhalten von Anstrichen mit TiO_2 als Pigment (Abkreiden) hervorgeht. Die im allgemeinen bei Einstrahlung in das Gebiet der Absorptionskante des TiO_2 beobachteten photochemischen Reaktionen werden vorwiegend als Oberflächenreaktionen gedeutet. Nach Untersuchungen von RENZ, GOODEVE, SCHOSSBERGER, WEYL (4-7) u.a. ist die Photoreduktion von TiO_2 in Gegenwart organischer Reduktionsmittel sowie die photochemische Zerstörung an TiO_2 oberflächlich adsorbierter organischer Farbstoffe bekannt. Die Photosorption von O_2 an TiO_2 bei Belichtung mit UV wurde von KENNEDY, RITCHIE und MACKENZIE (8) sowie STONE (9) beobachtet. Eine Photooxydation von Wasser an der TiO_2-Oberfläche in Gegenwart organischer Farbstoffe wird von

KORSUNOVSKII (1o) angenommen. Weiterhin wurde die photochemische Bildung von Titanperoxid an hydrolytisch dargestelltem TiO_2 (Anatas) in Gegenwart von Wasser sowie in Abhängigkeit von der Verunreinigung des TiO_2 mit Anionen eingehend untersucht (11-13). Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich außerdem mit der Erscheinung der im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen, irreversiblen photochemischen Reaktionen, reversiblen Photochromie von TiO_2 in Gegenwart geringer Mengen bestimmter Schwermetallionen (z.B. Fe(III), vgl. 14-16), die besonders ausgeprägt an der Anatasform beobachtet wird.

Auf Grund bisheriger Untersuchungen (17,18) zeigt das Eigenabsorptionsspektrum der reinen Anatasphase des TiO_2 zwischen 26o und 7oo nm nur eine Absorptionskante bei etwa 385 nm, die einem Valenzband-Leitungsband-Übergang von Elektronen aus Ti-O-Bindungen des TiO_2-Grundgitters zugeschrieben wird. Lediglich bei den in Gegenwart von Reduktionsmitteln bei Vorerhitzungstemperaturen von etwa 185-25o°C nichtstöchiometrisch fehlgeordneten Präparaten (s.S.8) wird eine relativ breite Absorptionsbande überlagert. Eine Ionisation von Fehlstellen, die sich durch Absorptionsbanden im langwelligen Ausläufer der Absorptionskante bemerkbar machen müßte, wird nicht beobachtet. Aus der weitgehenden Übereinstimmung der anregenden Wellenlänge mit der Absorptionskante des Anatas (18) muß geschlossen werden, daß eine Auslösung von Photosorptionsvorgängen bzw. photochemischen Reaktionen am TiO_2 überwiegend durch Elektronen oder Defektelektronen aus

Valenzband-Leitungsband-Übergängen erfolgt. Der Einfluß von Größe und Zustand der Oberflächenbereiche des Anatas auf diese Reaktionen ist bisher nicht bekannt.

Aus diesen Überlegungen wird deutlich, daß eine Kenntnis der Oberfläche der Anatasphase des TiO_2 für ihr Reaktionsverhalten von entscheidender Bedeutung ist. Da nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen (s.S.41; vgl. auch 18,19) im Existenzbereich der Anatasphase mit steigender Temperatur bis zu etwa 7oo°C ein nur geringes Kornwachstum erfolgt, kann nicht allein eine Veränderung der Oberflächengröße für das beobachtete unterschiedliche Verhalten von Anataspräparaten in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen bzw. von der Temperatur (abnehmende photochemische Wirksamkeit mit steigender Vorerhitzungstemperatur) maßgebend sein. Es muß vielmehr angenommen werden, daß überwiegend die Oberflächenstruktur der metastabilen Anatasphase ihr Reaktionsverhalten beeinflußt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die Oberflächenstruktur von reinem TiO_2 in der Anatasmodifikation und ihren Einfluß auf die photochemische Wirksamkeit zu untersuchen. Weiterhin war zu ermitteln, in wie weit die in reinem TiO_2 vorliegenden Verhältnisse bezüglich der Oberflächenstruktur durch eine Dotierung mit Kationen höherer oder niedrigerer Oxydationsstufe als Ti^{4+} beeinflußt werden und in welchem Maße dadurch das photochemische Verhalten der Anatasphase verändert wird.

Hierzu wurden an reinem TiO_2 sowie an mit Li^+ und Ta^{5+}

dotierten Präparaten Untersuchungen der Dichte, des H_2O- und OH^--Gehaltes, der Oberflächengröße sowie spektrophotometrische Untersuchungen im Bereich 2600-350 nm durchgeführt.

2 Darstellung der Präparate

Für die Untersuchung der offenbar durch die Darstellungsbedingungen gegebenen Oberflächenstruktur der TiO_2-Präparate sowie ihres Einflusses auf die photochemischen Reaktionen der Anatasphase ist es notwendig, Präparate zu verwenden, die es erlauben, ein durch die Darstellung gegebenes Anfangsverhalten kontinuierlich zu verändern und somit die Messungen an einem einheitlichen Ausgangsprodukt durchzuführen.

Hierfür geeignete Präparate werden durch Hydrolyse der Titansäureester der niedrigen Alkohole (z.B. Titansäuretetraäthylester) mit reinstem Wasser bei $20^{\circ}C$ erhalten. Durch Tempern des als $TiO_2 \cdot aq$ anfallenden, röntgenamorphen Hydrolysats, das bei etwa $200^{\circ}C$ rekristallisiert, lassen sich bei entsprechenden Temperaturen der Kristallisationsgrad (zunächst zunehmend besser kristallisierter Anatas, bei höheren Temperaturen Rutil), der Wassergehalt und damit vermutlich auch die Oberflächenstruktur des Präparates in der gewünschten Weise variieren. Außerdem kann bei dieser Art der Darstellung der Fremdionengehalt des TiO_2 auf das zur Stabilisierung der Anatasphase notwendige Minimum (OH^--Ionen) reduziert werden.

Das nach der Hydrolyse vorliegende röntgenamorphe $TiO_2 \cdot aq$ wird in einer Gefriertrocknungseinrichtung unter schonenden Bedingungen bis auf einen Wassergehalt von weniger als 3o% getrocknet, fein pulverisiert und danach getempert.

2.1 Dotierung

Eine Dotierung des reinen TiO_2 mit Fremdkationen ist im allgemeinen durch gemeinsame Hydrolyse eines Gemischs alkoholischer Lösungen der Einzelester möglich. Diese Methode gelangte jedoch in den vorliegenden Untersuchungen nicht zur Anwendung, da bei der gemeinsamen Hydrolyse von Titan- und Tantalester ein Teil des TiO_2 kolloid in Lösung blieb. Eine Ausflockung durch Elektrolytzusatz war zwar möglich, führte aber zwangsläufig zu einer zusätzlichen Verunreinigung mit Fremdionen. Aus diesem Grunde erfolgte die für die Untersuchungen vorgesehene Dotierung mit Li^+ und Ta^{5+} durch inniges Vermengen des TiO_2-Hydrolysats mit der berechneten Menge LiCl bzw. $TaCl_5$ in absolutem Äthanol, Gefriertrocknung zur Entfernung der Hauptmenge Wasser und anschließende Temperung wie bei reinem TiO_2. Unter Verwendung der Hydrolysate aus zwei zeitlich getrennt durchgeführten Fällungsreaktionen wurden folgende Präparate dargestellt: TiO_2-1, Ta-o,o2-1, Ta-o,2-3 und Li-o,2-1 aus dem Hydrolysat der ersten Fällungsreaktion - sie werden im folgenden als Proben der Gruppe I bezeichnet - sowie TiO_2-3, Ta-o,1-1, Ta-o,2-4, Li-o,1-1 und Li-o,2-2 aus dem Hydrolysat der zweiten Fällungsreaktion, die im folgenden als Proben der Gruppe II bezeichnet werden.

Eine ausführliche Beschreibung der Darstellung der Präparate ist im Abschnitt "Experimentelle Hinweise" (s.S.112) gegeben.

Für die auf diese Weise dargestellten Präparate werden folgende allgemeine Kurzbezeichnungen, aus denen die Dotierung und die jeweilige Vorerhitzungstemperatur hervorgehen, eingeführt:

TiO_2-1-156 (reines TiO_2, 1. Präparation, Vorerhitzungstemperatur 156°C)

Li-o,1-1-198 (Dotierung mit o,1 At.% Li^+, 1. Präparation, Vorerhitzungstemperatur 198°C).

2.2 Temperung

Die kontinuierliche Veränderung eines durch die Darstellungsbedingungen gegebenen Anfangsverhaltens der Präparate erfolgte durch Erhitzen der Proben unter Luft auf Temperaturen zwischen 1oo° und 12oo°C, so daß für die Untersuchungen in jedem Fall auch der Umwandlungsbereich Anatas-Rutil miterfaßt wurde und gegebenenfalls auch ein Vergleich mit den Eigenschaften der Rutilphase möglich war. Etwa 8 - 1o g der durch Gefriertrocknung vorgetrockneten Proben wurden 3 Stunden in Platintiegeln erhitzt, wobei die Ofentemperatur mit Hilfe eines motorgesteuerten Regeltransformators unter Verwendung eines elektronischen Reglers mit Rückführung auf dem gewünschten Temperaturwert gehalten wurde. Die Arbeitstemperatur im Ofen wurde mit einem Meßthermoelement über einen Mehrpunktschreiber registriert. Trotz einer Regelgenauigkeit der Öfen von ± o,5 Grad lassen sich jedoch, wie früher durchgeführte Untersuchungen ergeben haben (2o), die

tatsächlich in den Proben erreichten Temperaturen für verschiedene, unter gleichen Bedingungen getemperte Proben wegen der nicht exakt reproduzierbaren Ofengeometrie nur auf etwa ± 3 Grad genau angeben. Dies macht deutlich, daß es erforderlich war, alle bei einer bestimmten Vorerhitzungstemperatur vorgesehenen Untersuchungen an der durch einen Temperungsvorgang erhaltenen Probenmenge durchzuführen. Ein Einfluß der Temperungszeit konnte oberhalb 90 Minuten vernachlässigt werden.

Die Präparate wurden nach dreistündiger Temperung im Exsiccator auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die der Vorerhitzungstemperatur entsprechenden Eigenschaften der Proben blieben dadurch erhalten ("Einfrieren"). Die getemperten Proben wurden im Achatmörser vorsichtig zerkleinert, durch Verreiben homogenisiert und anschließend durch Sieben in die Kornfraktionen (< 33 µ und 33-68 µ) getrennt.

3 Oberflächenstruktur von TiO_2 in der Anatasmodifikation

Eine Reihe von Beobachtungen, die im Zusammenhang mit Untersuchungen an verschiedenen TiO_2-Präparaten gemacht wurden, deuten auf einen engen Zusammenhang zwischen Oberflächenzustand und Verhalten des TiO_2 hin. Besonders deutlich wird hierbei die Empfindlichkeit gegenüber mechanischer Einwirkung. So wurde z.B. an reinem Anatas unter bestimmten Bedingungen beim Mahlen in der Kugelmühle ein Modifikationswechsel zum Brookit (21) beobachtet. Ebenfalls beim Mahlen in der Kugelmühle konnte an hydrolytisch dargestellten, Fe(III)-dotierten Präparaten in Abhängigkeit von der Mahldauer eine Abnahme der Lichtempfindlichkeit (Photochromie) beobachtet werden (2o). Veränderungen des Reaktionsverhaltens von TiO_2-Präparaten, die offenbar ebenfalls im Zusammenhang mit der Oberfläche gesehen werden müssen, lassen sich aber auch ohne mechanische Einwirkung beobachten. Neben dem durch Temperung bewirkten Übergang von röntgenamorphem $TiO_2 \cdot aq$ in die kristallinen Phasen, bei dem mit einer Veränderung des Oberflächenzustandes durch ein zunächst geringfügiges, bei höheren Temperaturen stärkeres Kornwachstum sowie durch Abgabe von H_2O aus Oberflächenbereichen gerechnet werden muß, zeigen frisch gefällte, röntgenamorphe Präparate, die durch eine weitgehende Unordnung, besonders große Oberfläche sowie durch hohen H_2O-Gehalt ausgezeichnet sind, bereits bei Raumtemperatur Alterungserscheinungen. Hierbei entstehen wahrscheinlich kristalline Nahordnungsbereiche, die röntgenanalytisch noch nicht erfaßbar sind und

die in Abhängigkeit vom H_2O-Gehalt und damit offensichtlich auch von der Oberflächenbeschaffenheit der Hydrolyseprodukte bei der nachfolgenden Temperung zu brookithaltigem Anatas bzw. zu einer Veränderung der photochemischen Eigenschaften führen (2o,22). Auch das Ausbleiben der an hydrolytisch dargestellten, reinen TiO_2-Präparaten beobachteten photochemischen Bildung von Titanperoxid bei einer Verunreinigung des TiO_2 mit Anionen (Cl^-, F^-, SO_4^{2-}) sowie in höheren Konzentrationen mit Kationen (z.B. > 1 At.% Fe(III), 11,23) deutet auf einen Einfluß des Oberflächenzustandes der Präparate hin, da diese Verunreinigungen im Temperaturbereich des Existenzgebietes der Anatasphase nur in oberflächennahen Bereichen wirksam werden können (s.S.8). Die Untersuchungen der Titanperoxidbildung konnten außerdem die Bedeutung der Oberflächenbelegung des TiO_2 mit H_2O bezüglich der photochemischen Reaktion sicherstellen.

Es ergibt sich damit die Fragestellung, welche Verhältnisse an der Oberfläche von TiO_2-Präparaten in der hier zu untersuchenden Anatasphase vorliegen können. In einem reinen TiO_2 wird die Oberfläche nach der Rekristallisation durch Temperung gekennzeichnet sein durch nichtabgesättigte Ti-Bindungen. Ein idealer Zustand einer freien Oberfläche ist jedoch unter normalen Bedingungen nicht zu realisieren: die Oberfläche wird zumindest mit dem aus der Darstellung vorhandenen H_2O belegt sein. Nach den Vorstellungen von BOEHM und HERRMANN (24) soll dabei durch Aufspaltung von H_2O-Molekeln und Ausbildung von OH^--Oberflächengruppen ein

energetisch besonders günstiger Zustand erreicht werden. Neben diesem in 1. Sphäre in Form von OH^--Gruppen gebundenem Primärwasser wird weiteres H_2O (Sekundärwasser) in 2. und höherer Sphäre adsorbiert sein. In wie weit diese Verhältnisse auch in den hier untersuchten Präparaten vorliegen würden, war von vornherein nicht abzusehen, da das als Ausgangsmaterial verwendete, röntgenamorphe $TiO_2 \cdot aq$ stets OH^--Restgruppen aus dem nur langsam zu Ende ablaufenden Hydrolysevorgang ($TiO_2 \cdot aq$ ist nach GLEMSER (25) als kondensiertes Hydroxid aufzufassen) enthält. Diese Restgruppen werden ihrerseits bei der im Inneren der Hydrolysatteilchen einsetzenden thermischen Rekristallisation den Orientierungsvorgang zum Kristallgitter beeinflussen und eine bestimmte Verteilung an die gebildeten Kristallite erfahren. Mit einer Abgabe von so gebundenen OH^--Gruppen als H_2O muß dann bei höherer Temperatur gerechnet werden.

Zusätzlich muß eine Eigenfehlordnung des TiO_2 durch Reduktion der Oberfläche durch den ebenfalls aus der Darstellung vorhandenen Alkohol angenommen werden. Die hierbei entstehenden Sauerstoffleerstellen, die nach ESR-Untersuchungen (18) zumindest einfach ionisiert sind, führen zur Adsorption von Sauerstoff an die Oberfläche ("Dunkeladsorption"; 18, 26); eine Ausheilung der Fehlstellen durch den zunächst nur oberflächlich chemisorbierten Sauerstoff erfolgt erst bei etwa 450^0C.

Auf Grund der durch Dotierung des reinen TiO_2 mit Fremdkationen (Li^+ bzw. Ta^{5+}) in Oberflächenbereichen möglichen

Fremdfehlordnung (s.S.7) sollte mit einer Veränderung der Oberflächenstruktur der TiO_2-Präparate zu rechnen sein. Im Zusammenhang mit dieser Fehlordnung kann auch ein Einfluß auf die als Fremdionen bereits im "reinen" TiO_2 vorhandenen OH^--Gruppen (z.B. durch Einbau in die durch Fremdkationen erzeugten Sauerstoffleerstellen) nicht ausgeschlossen werden (27).

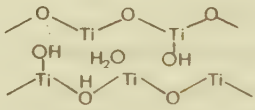
Von Bedeutung für die Oberflächenstruktur von TiO_2 in der Anatasmodifikation sind daher offensichtlich neben dem Absolutwert der spezifischen Oberfläche insbesondere der H_2O- und OH^--Gehalt der Präparate. Zusätzlich sollte die Verfolgung der Dichteänderung in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur und der Dotierung Aussagen über den Gesamtzustand der Präparate ermöglichen.

3.1 Analytische Bestimmung des H_2O-Gehaltes

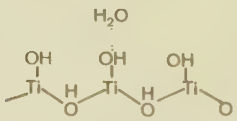
Die im allgemeinen verwendete Methode, den Wassergehalt fester Stoffe auf thermischem Weg als Glühverlust zu ermitteln, liefert nur dann den tatsächlichen Verhältnissen in der Probe entsprechende Werte, wenn Sekundärreaktionen in der Probe (z.B. Zersetzungs- oder Kondensationsreaktionen) mit Sicherheit auszuschließen sind. Diese Voraussetzungen bestanden bei den hier untersuchten Präparaten jedoch nicht. Zwar war mit Zersetzungsreaktionen in den Proben auf Grund der Darstellungsbedingungen nicht zu rechnen. Jedoch mußte auf Grund des als Ausgangsprodukt vorliegenden kondensierten

Hydroxids $TiO_2 \cdot aq$ bei Temperung mit einer Abgabe von H_2O aus unterschiedlicher Bindung gerechnet werden. Abbildung 1 zeigt in schematischer Darstellung die nach der Rekristallisation zum Anatas möglichen Verhältnisse in einem aus Einzelkristalliten bestehenden Agglomerat, das auf Grund elektronenmikroskopischer Untersuchungen angenommen werden muß. Bei thermischer Behandlung kann eine H_2O-Abgabe also nicht nur in Form von Sekundärwasser von der Teilchenoberfläche her erfolgen, sondern es muß auch eine Abspaltung des Konstitutionswassers von der Teilchenoberfläche bzw. aus inneren Grenzflächen sowie von möglicherweise im Bereich innerer Grenzflächen befindlichem, beweglichem H_2O in Betracht gezogen werden. In wie weit diese Verhältnisse bei

Kristallit-Agglomerate mit inneren Grenzflächen zwischen Einzelkristalliten



Mögliche Besetzung innerer Grenzflächen mit Konstitutions- und beweglichem Wasser



Belegung der Agglomeratoberfläche mit Konstitutions- und Sekundärwasser

Abbildung 1

einer Dotierung des TiO_2 noch weiter kompliziert werden und damit ebenfalls verfälschte Meßwerte ergeben würden, war nicht abzuschätzen. Aus diesen Gründen erfolgte die quantitative Bestimmung des Wassergehaltes der Proben in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur sowie der Dotierung auf chemischem Wege durch Titration der in nahezu wasserfreiem Methanol-Pyridin suspendierten Proben (Kornanteil 33-68 μ) mit Karl-Fischer-Lösung nach der Dead-Stop-Methode.

Die in einfachster Form durch die Bruttogleichung

$$(C_5H_5N)_2SO_2 + J_2 + 2\ H_2O + C_5H_5N \xrightarrow{CH_3OH} (C_5H_5N)_2H_2SO_4 + 2\ C_5H_5NHJ$$

zu beschreibende Reaktion des H_2O mit der Karl-Fischer-Lösung entspricht jedoch keineswegs den tatsächlich im Reaktionsgemisch ablaufenden Vorgängen. Neben einer von FISCHER zunächst nicht erkannten Beteiligung des als Lösungsmittel verwendeten CH_3OH an der Reaktion selbst (28), ist nach EBERIUS (29; vgl. auch 30) das Verhältnis CH_3OH/H_2O von entscheidender Bedeutung für den Reaktionsablauf. Durch eigene, ausführliche Vorversuche konnte jedoch die Reproduzierbarkeit der analytischen Ergebnisse durch Wahl der für den speziellen Fall des Systems TiO_2-H_2O geeigneten Versuchsbedingungen (bestimmter und konstanter Wassergehalt des verwendeten CH_3OH, geeignete Einwaagengröße) sichergestellt werden. Eine Reaktion etwa oberflächlich am TiO_2 gebundener OH^--Gruppen war bei den durchgeführten Untersuchungen nach EBERIUS (29) auszuschließen.

Für die Titrationen wurde die in zwei Lösungen gelieferte Karl-Fischer-Lösung der Fa. Merck verwendet, die vor Beginn der Titrationen in gleichen Volumina gemischt wurde. Der

Titer der Reagenzlösung wurde durch Einwaagen von H_2O (unter Verwendung einer Mikrolitерspritze) in austitrierten Pyridin-Methanol-Mischungen (3o Vol.% : 7o Vol.%) konstanten Wassergehaltes ermittelt. Die H_2O-Bestimmung in den Proben erfolgte unter exakt vergleichbaren Versuchsbedingungen nach 5-min. Suspendieren der Probeneinwaagen in austitriertem Pyridin-Methanol. Der Titer der Reagenzlösung wurde danach durch erneute H_2O-Einwaage in das Reaktionsgemisch und Titration kontrolliert. Alle Arbeitsschritte erfolgten in einer gegen Luftfeuchtigkeit abgeschlossenen Apparatur.

Der Wassergehalt der Proben wurde in den entsprechend vorerhitzten Präparaten der Probengruppe II durch Doppelbestimmungen ermittelt. Im Hinblick auf die im Abschnitt 3.2 (s. S.25) beschriebene analytische Bestimmung des OH^--Gehaltes der Proben, sowie mit dem Ziel, Aussagen über Art und Festigkeit der Bindung des H_2O in den Proben machen zu können, wurden neue Anteile der gleichen Temperstufe der Präparate 24 Stunden im Hochvakuum (ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Torr) bei Temperaturen zwischen 90° und $250^{\circ}C$ entgast. Danach wurde der Wassergehalt erneut in einer Doppelbestimmung ermittelt. Die analytisch bestimmten Wassergehalte der Proben sind in den Tabellen 1-5 zusammengestellt.

Die in $^{\circ}C$ angegebenen Temperaturen in den Tabellen sind die Vorerhitzungstemperaturen, die beim Tempern der Proben vom Meßthermoelement im Ofen ermittelt und vom Mehrpunktschreiber registriert wurden (s.S.15).

Tabelle 1 Probe TiO_2-3

Temp.	H_2O-Gehalt	H_2O-Gehalt nach Behandlung im Vakuum	Entgasungstemp.
(°C)	(%)	(%)	(°C)
2o	33,19	4,97	9o
132	8,56	3,68	13o
178	7,31	3,67	13o
2o3	6,51	3,2o	2oo
225	5,72	3,3o	22o
29o	6,27	3,5o	25o
419	5,o6	3,44	25o
516	3,86	3,o3	25o
626	2,7o	2,24	25o
826	1,53	2,24	25o

Tabelle 2 Probe Li-o,1-1

Temp.	H_2O-Gehalt	H_2O-Gehalt nach Behandlung im Vakuum	Entgasungstemp.
(°C)	(%)	(%)	(°C)
2o	14,31	4,61	9o
135	6,93	3,46	13o
174	6,16	3,o1	13o
2o2	8,18	4,91	19o
3o1	4,93	3,62	25o
361	4,9o	3,85	25o
488	4,43	4,43	25o
578	4,42	4,oo	25o
772	3,37	3,32	25o
97o	3,22	1,71	25o

Tabelle 3 Probe Li-o,2-2

Temp.	H_2O-Gehalt	H_2O-Gehalt nach Behandlung im Vakuum	Entgasungstemp.
(°C)	(%)	(%)	(°C)
1o3	12,2o	6,7o	1oo
13o	1o,82	7,38	1oo
165	9,9o	7,9o	16o
198	1o,o7	8,47	16o
234	8,4o	8,o3	23o
299	6,29	5,9o	23o
388	7,91	7,o7	25o
491	7,o8	6,32	25o
59o	5,34	--	--
682	4,77	6,82	25o
784	4,2o	5,31	25o
9o6	4,66	4,46	25o
11oo	3,97	1,6o	25o

Tabelle 4 Probe Ta-o,1-1

Temp.	H_2O-Gehalt	H_2O-Gehalt nach Behandlung im Vakuum	Entgasungstemp.
(°C)	(%)	(%)	(°C)
2o	19,13	4,92	1oo
1o1	11,48	3,37	1oo
132	7,66	5,53	13o
176	6,64	4,43	13o
198	9,o4	6,67	13o
315	3,33	3,29	25o
388	4,41	3,26	25o
499	3,75	2,32	25o
591	3,21	2,7o	25o
718	2,73	2,3[illegible]	25o
976	1,59	1,[illegible]3	25o

Tabelle 5 Probe Ta-o,2-4

Temp.	H_2O-Gehalt	H_2O-Gehalt nach Behandlung im Vakuum	Entgasungstemp.
(°C)	(%)	(%)	(°C)
2o	28,26	17,5o	9o
133	7,22	5,1o	13o
194	5,16	5,26	13o
224	4,85	3,94	13o
311	4,58	2,66	25o
4o6	3,1o	2,27	25o
511	2,6o	2,55	25o
593	2,57	1,9o	25o
7o2	1,92	--	--
1o27	1,21	1,49	25o

3.2 IR-spektroskopische und analytische Bestimmung des OH^--Gehaltes

Eine qualitative, spektroskopische Bestimmung von an der Oberfläche des TiO_2 lokalisierten OH^--Gruppen wird durch die im Bereich des nahen bzw. mittleren IR auftretenden Kombinationsschwingungsbanden $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ bei etwa 23oo nm (435o cm^{-1}) bzw. Valenzschwingungsbanden ν_{OH} bei etwa 2,92 μ (3428 cm^{-1}) ermöglicht. Ist neben OH^--Gruppen noch adsorptiv gebundenes, bewegliches Wasser vorhanden, so treten außerdem im mittleren IR die Deformationsschwingungsbande δ_{H-OH} bei etwa 6,11 μ (1637 cm^{-1}) sowie im nahen IR die Ober- und Kombinationsschwingungsbanden $3\nu_{OH}$ = 98o nm

(1o15o cm^{-1}), $2\nu_{OH} + \delta_{H-OH}$ = 119o nm (84o3 cm^{-1}) sowie $\nu_{OH} + \delta_{H-OH}$ = 194o nm (5155 cm^{-1}) auf. Da die Eindringtiefe der Strahlung in die Proben bei Aufnahme der Absorptionsspektren in Remission, wie sie hier durchgeführt wurde, nur äußerst gering ist (s.S.71), kann vermutet werden, daß ein Auftreten der Kombinationsschwingung $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ sowie der Valenzschwingung ν_{OH} von der Menge an adsorbiertem H_2O abhängig sein wird. So wurden von YATES (31) in nahezu wasserfreien technischen TiO_2-Präparaten der Anatas- und Rutilphase nach Behandlung bei 10^{-5} Torr und 15o°C durch das in Transmission aufgenommene Spektrum im mittleren IR noch adsorbiertes H_2O neben OH^--Gruppen nachgewiesen, während nach Behandlung der Präparate bei 10^{-5} Torr und 35o°C nur noch OH^--Gruppen beobachtet werden konnten, wobei die für Anatas ursprünglich bei 3675 cm^{-1} liegende Valenzschwingung ν_{OH} in zwei Banden bei 3715 bzw. 3675 cm^{-1} aufgespalten war. In neueren Untersuchungen konnten von KNOLL (18) auch an hydrolytisch dargestellten TiO_2-Präparaten in einigen Fällen die Kombinationsschwingungen $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ bei etwa 23oo nm (435o cm^{-1}) beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, daß in hydrolytisch dargestellten TiO_2-Präparaten, die bis in den Existenzbereich der Anataspha-se hinein einen relativ hohen Wassergehalt aufweisen, ein Erfassen der oberflächlich direkt am TiO_2 gebundenen OH^--Gruppen (Primärwasser in 1. Sphäre) auf Grund einer Überlagerung der $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$-Bande durch die stark ausgeprägte $\nu_{OH} + \delta_{H-OH}$-Bande des in 2. und höherer Sphäre

adsorbierten Sekundärwassers erschwert oder unmöglich gemacht wird. In den in Remission aufgenommenen Absorptionsspektren im nahen IR (unterhalb 2600 nm) der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Präparate konnte die Kombinationsschwingungsbande $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ im Gebiet um 2300 nm ebenfalls in einigen Fällen beobachtet werden. Die Abbildung 2 zeigt das Absorptionsspektrum der Probe Li-o,1-1-174 mit der bei 2300 nm (4348 cm^{-1}) auftretenden $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ - Bande im Vergleich zur Probe TiO_2-3-225, in der lediglich die reinen Wasserbanden zu erkennen sind. Die in der Probe Li-o,1-1-174 bei 1720 nm (5814 cm^{-1}) auftretende Bande kann noch nicht zugeordnet werden.

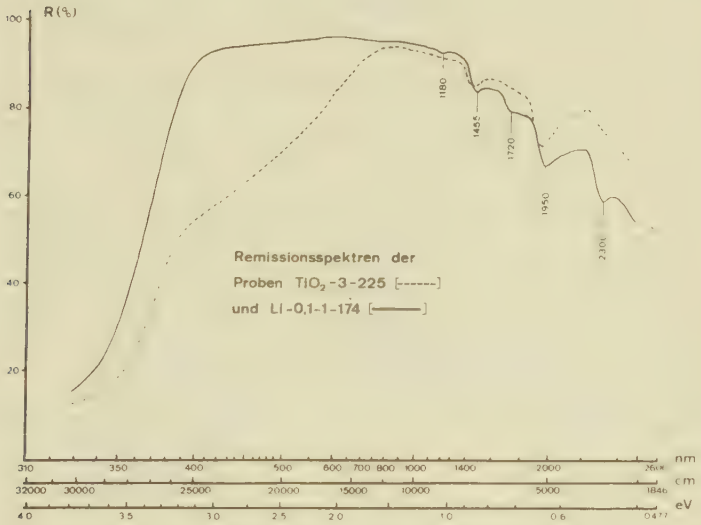


Abbildung 2

In den Tabellen 6-8 sind die untersuchten Einzelproben zusammengestellt, in deren Absorptionsspektrum im nahen IR die Kombinationsschwingung $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ zu beobachten ist.

Tabelle 6 Auftreten der Kombinationsschwingungsbande $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$

TiO_2-3			Li-o,1-1			Li-o,2-1		
Temp. (°C)	λ (nm)	Banden-form	Temp. (°C)	λ (nm)	Banden-form	Temp. (°C)	λ (nm)	Banden-form
178	2305	+	20	2300	+++	1000	2315	+
419	2320	+	174	2300	+++	1097	2310	+
826	2330	++	202	2300	+++			
			301	2300	+			
			361	2320	++			
			488	2330	+			
			970	2335	++			

Tabelle 7 Auftreten der Kombinationsschwingungsbande $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$

Li-o,2-2			Ta-o,o2-1			Ta-o,1-1		
Temp. (°C)	λ (nm)	Banden-form	Temp. (°C)	λ (nm)	Banden-form	Temp. (°C)	λ (nm)	Banden-form
20	2305	++	181	2310	+	20	2310	+++
103	2305	+++	1012	2300	+	132	2300	+++
165	2300	+++	1096	2300	+	198	2300	++
234	2305	++				315	2320	+
299	2300	++				386	2335	++
388	2300	++				499	2335	++
491	2335	++				976	2305	++
906	2330	++						

+ = sehr breit, nur angedeutet; ++ = breit; +++ = ausgeprägt

Tabelle 8 Auftreten der Kombinationsschwingungsbande $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$

Ta-o,2-3			Ta-o,2-4		
Temp. (°C)	λ (nm)	Banden-form	Temp. (°C)	λ (nm)	Banden-form
154	2290	++	194	2300	+
188	2295	++	224	2310	+
1002	2325	+	311	2305	+
1104	2310	+	511	2330	++
			811	2350	++

+ = sehr breit, nur angedeutet; ++ = breit; +++ = ausgeprägt

Ein weiterer qualitativer Nachweis von OH^--Gruppen neben beweglichem, adsorptiv gebundenem H_2O an der Oberfläche konnte an Hand NMR-spektroskopischer Untersuchungen geführt werden. Die Werte der zweiten Momente $\overline{\Delta H}^2$ bei +25°C und -175°C sind in der Tabelle 9 zusammengestellt. Aus den Werten der

Tabelle 9 NMR-spektroskopische Werte

Probe	chem. Bestimmung		$\overline{\Delta H}^2$	
	H_2O (%)	OH^- (mMol/100 g TiO_2)	+25°C (G^2)	-175°C (G^2)
TiO_2-3-203	6,51	181	0,188	20,005
Li-o,1-1-174	6,16	1021	0,064	14,902
Li-o,2-2198	10,07	636	--	17,681

zweiten Momente bei -175°C geht nach der Erfahrung (32) deutlich die Gegenwart von OH^--Gruppen hervor. Die Übereinstimmung mit der chemischen Bestimmung der OH^--Konzentration wird auch aus den unter gleichen Bedingungen bei -175°C aufgenommenen NMR-Spektren der Proben mit unterschiedlichem OH^--Gehalt deutlich (Abb. 3).

Die quantitative Bestimmung der spektroskopisch qualitativ nachgewiesenen OH^--Gruppen erfolgte in Abhängigkeit von der Dotierung und der Vorerhitzungstemperatur an den Präparaten der Probengruppe II auf analytischem Wege nach einer bei BOEHM und HERRMANN (24) angegebenen Vorschrift. Hierzu wurden die 24 Stunden bei ca. $1o^{-5}$ Torr und Temperaturen zwischen 9o° und 25o°C vorbehandelten Präparate mit Acetanhydrid acetyliert. Nach Extraktion von überschüssigem

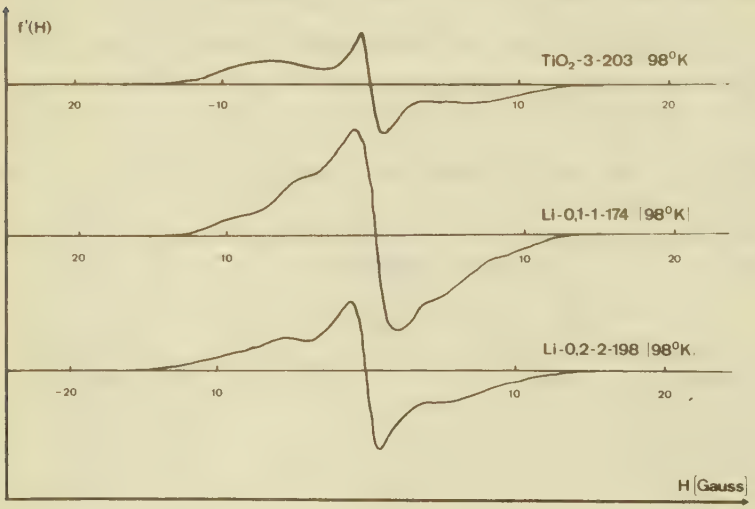


Abbildung 3

Acetanhydrid und Essigsäure mit Benzol (72 Std.) wurde erneut 24 Stunden im Hochvakuum bei 9o °C entgast, mit NaOH verseift und nach Ionenaustausch die freigesetzte Essigsäure potentiometrisch mit n/1o NaOH titriert. Die jeweils durch Doppelbestimmungen erhaltenen Analysenergebnisse sind in den Tabellen 1o-14 wiedergegeben. Diese Bestimmungsmethode liefert trotz eines je nach OH^--Gehalt der Proben zwischen 5 und 1o % liegenden Fehlers noch hinreichend genaue Werte, um zumindest den Verlauf der Abhängigkeit des

Tabelle 1o Probe TiO_2-3

Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)	Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)
2o	9o1	419	68
132	6oo	516	44
2o3	181	626	38
225	181	826	18
29o	135		

Tabelle 11 Probe Li-o,1-1

Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)	Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)
2o	926	361	158
135	962	488	52
174	1o21	578	36
2o2	1o74	97o	46
3o1	1o7		

Tabelle 12 Probe Li-o,2-2

Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)	Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)
2o	1132	388	162
1o3	897	491	92
13o	676	59o	79
165	783	682	58
198	636	784	39
234	21o	9o6	96
299	79	11oo	3o

Tabelle 13 Probe Ta-o,1-1

Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)	Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)
2o	771	315	2o7
1o1	78o	499	86
132	644	7oi	65
198	479	97o	4o

Tabelle 14 Probe Ta-o,2-4

Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)	Temp. (°C)	OH^--Gehalt (mMol/1oo g TiO_2)
2o	1o18	386	114
133	752	4o6	18o
194	29o	593	7o
228	279	7o2	125
344	2o7		

OH^--Gehaltes von Dotierung und Vorerhitzungstemperatur ermitteln zu können. Die analytisch ermittelten OH^--Gehalte

sind in mMol OH^-/100 g TiO_2 angegeben. Für einen Vergleich der tatsächlichen Belegung der einzelnen TiO_2-Präparate mit OH Gruppen reicht diese Maßangabe jedoch nicht aus, da die Gewichtsmenge TiO_2 keine Aussage über die wirkliche, von der Vorerhitzungstemperatur und damit dem Kristallisationsgrad abhängige Beschaffenheit der Oberfläche zuläßt. Es ist daher eine Bezugsgröße erforderlich, die es gestattet, einen direkten Zusammenhang zwischen den analytisch ermittelten OH^--Gehalten und der Oberflächenbeschaffenheit der Präparate herzustellen. Diese Bezugsgröße ist in der spezifischen Oberfläche der Präparate gegeben.

3.3 Bestimmung der spezifischen Oberflächen

Die spezifischen Oberflächen fester Stoffe lassen sich nach der 1938 von BRUNAUER , EMMETT und TELLER (33) entwickelten Methode der Gasadsorption in multimolekularen Schichten ermitteln (BET-Methode). Hierbei wird die adsorbierte Gasmenge im allgemeinen volumetrisch durch Ermittlung einiger Punkte der Adsorptionsisotherme im Gebiet beginnender Vielschichtenadsorption bestimmt. Von den verschiedenen Typen von Adsorptionsisothermen tritt am häufigsten die S(sigmoid)-förmige Isotherme auf, die sich bei $p/p_o = 1$ asymptotisch der Ordinatenachse nähert und durch die einfache BET-Gleichung

$$v = \frac{v_m C p}{(p_o - p)(1 + (C-1)p/p_o)}$$

beschrieben werden kann. Darin bedeuten v das beim relativen Druck p/p_o adsorbierte Gasvolumen, v_m das zur Ausbildung einer monomolekularen Schicht erforderliche Gasvolumen, p bzw. p_o den Gleichgewichts- bzw. Sättigungsdruck. $C = 1 \cdot e^{(E_1-E_k)/RT}$ ist eine Konstante, in der E_1 die Adsorptions- und E_k die Kondensationswärme bedeuten. Diese unter gewissen vereinfachenden Bedingungen aus der multimolekularen Adsorptionstheorie erhaltene Gleichung gilt, wenn die Adsorption an einer "freien" Oberfläche unter Bildung mehrerer Adsorptionsschichten, jedoch unter Ausschluß von Kapillarkondensation erfolgt (33,34). Die Übereinstimmung zwischen gemessenen Werten und der BET-Gleichung ist jedoch nur im Bereich relativer Drucke p/p_o von o,o5 bis o,3o befriedigend. Durch Umformen der BET-Gleichung erhält man

$$\frac{p}{v(p_o-p)} = \frac{C-1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_o} + \frac{1}{v_m C} \cdot$$

Diese Form der Gleichung entspricht der allgemeinen Form einer Gleichung ersten Grades mit zwei Unbekannten $y = mx + b$ und ergibt bei graphischer Auswertung das zur monomolekularen Bedeckung der gesamten zugänglichen Festkörperoberfläche erforderliche Gasvolumen v_m nach

$$v_m = \frac{1}{m + b} \cdot$$

Bei bekanntem Flächenbedarf des Adsorbenten, der sich für das am häufigsten verwendete Meßgas Stickstoff nach

$$S_o = 4 \cdot o,866 \cdot \left[\frac{M}{4\sqrt{2}\, N_L \cdot d}\right]^{2/3}$$

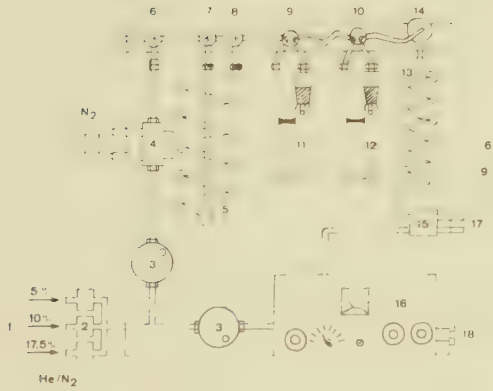
(M = Molekulargewicht des Meßgases, N_L = Loschmidtsche Zahl, d = Dichte des flüssigen Meßgases) zu 4,386 m^2/ml ergibt, berechnet sich die spezifische Oberfläche nach

$$S_s = \frac{S_o \cdot v_m}{W}$$

(W = Probeneinwaage in Gramm).

Eine ausführliche Diskussion des BET-Modells findet sich bei NASINI et al. (35) sowie bei YOUNG et al. (36).

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde an Stelle der experimentell relativ aufwendigen volumetrischen Bestimmung der adsorbierten Gasmenge die dynamische Methode der Gasadsorptionsmessung nach NELSEN und EGGERTSEN (37) unter



1	Druckgasflaschen	11-12	Probengefäße
2	Kugelhahne	13	Kupferschlange
3	Strömungsregler	14	Mischkugel
4	Gasprobeneinlaßteil	15	Detektor
5	Kuhlfalle	16	Bruckengerat
6-8	Dreiwegehahne	17	Stromungsmesser
9 10	Vierwegehahne	18	Schreiber

Apparatur zur Gasadsorptionsmessung an festen Stoffen

Abbildung 4

Verwendung der in Abbildung 4 wiedergegebenen Apparatur angewendet.[+)]

Über die im Probengefäß befindliche, auf -196°C gekühlte Probeneinwaage strömt ein He/N_2-Gemisch konstanter Zusammensetzung, aus dem bis zur Gleichgewichtseinstellung N_2 adsorbiert wird. Die hierdurch bedingte zeitweise Konzentrationsänderung des Trägergasgemisches wird von einer Wärmeleitfähigkeitsmeßzelle angezeigt und mit Hilfe eines Flachschreibers registriert. Durch Beendigung der Kühlung des Probengefäßes wird die von der Probe adsorbierte Gasmenge in den Gasstrom desorbiert. Die Konzentrationsänderung im Trägergasgemisch wird wiederum von der Meßzelle angezeigt und registriert. Die vom Schreiber registrierten Peaks werden durch Injektion bekannter N_2-Mengen in den Gasstrom

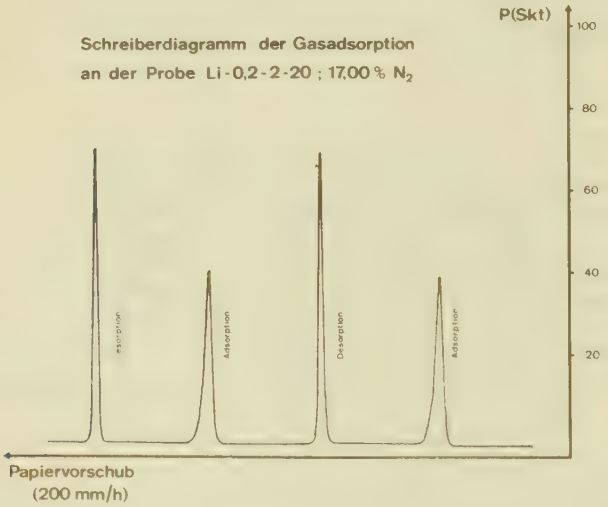


Abbildung 5

[+)] Mein Dank gilt Herrn Dr. Baresel und Herrn Gellert vom Forschungslaboratorium der Fa. Bosch, Berlin, durch deren Unterstützung die Messungen ermöglicht wurden.

und die dadurch bedingte Konzentrationsänderung geeicht und gestatten damit die Berechnung der spezifischen Oberfläche der Probe aus der adsorbierten Gasmenge.

Die Abbildungen 5 und 6 zeigen ein typisches Schreiberdiagramm und die daraus nach vorheriger Eichung der registrierten Peaks erhaltene Adsorptionsisotherme. Die Meßergebnisse der Oberflächenbestimmung, deren Reproduzierbarkeit $\pm$ 2-3 % beträgt, sind in den Tabellen 15-19 gemeinsam mit den aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelten ungefähren Korngrößen (s.S.41) zusammengestellt. Die Tabellen enthalten außerdem die aus den Bestimmungen des OH^--Gehaltes und der spezifischen Oberfläche ermittelten Werte für die Bedeckung der Oberfläche mit OH^--Gruppen in OH/100 $Å^2$.

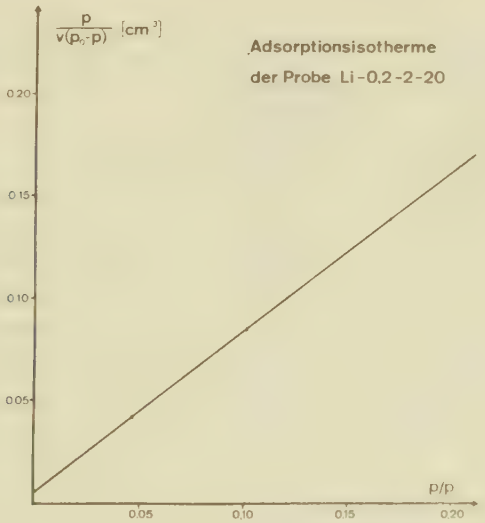


Abbildung 6

Tabelle 15 Probe TiO_2-3

Temp. (°C)	Oberfläche (m^2/g)	Oberflächenbedeckung (OH/1oo $Å^2$)	ungefähre Korngröße (μm)
2o	41o,o	13,3	--
132	24o,3	15,6	o,oo625
2o3	174,5+)	6,3	o,oo875
225	154,1	7,1	o,oo95 +)
29o	132,o+)	6,2	o,o125
419	88,5	4,6	o,o139
516	63,2+)	4,2	o,o214
626	34,9	6,6	o,o316
826	9,5	11,4	o,o95 - o,186

Tabelle 16 Probe Li-o,1-1

Temp. (°C)	Oberfläche (m^2/g)	Oberflächenbedeckung (OH/1oo $Å^2$)	ungefähre Korngröße (μm)
2o	4o3,6	13,8	--
135	39o,6	14,8	o,oo25
2o2	348,7	18,6	o,oo5
3o1	1o3,7	6,2	o,o125
361	82,3	11,6	o,o14o
488	6o,4+)	5,2	o,o234
578	38,7	5,6	o,o264
772	18,1	--	o,o545
97o	5,2+)	53,3	o,7oo

+) Graphisch interpolierte Werte

Tabelle 17 Probe Li-o,2-2

Temp. (°C)	Oberfläche (m^2/g)	Oberflächenbedeckung (OH/1oo $Å^2$)	ungefähre Korngröße (μm)
2o	378,2	18,o	--
13o	324,1	12,6	o,oo125
198	229,1 +)	16,7	o,oo9 +)
234	182,o	6,9	o,o1oo
388	57,5	17,o	o,o18
491	45,7 +)	12,1	o,o2o1
59o	35,o	13,6	o,o284
784	8,8	26,7	o,o567
9o6	2,9	199,4	o,265 +)
11oo	1,o +)	18o,7	o,6o

Tabelle 18 Probe Ta-o,1-1

Temp. (°C)	Oberfläche (m^2/g)	Oberflächenbedeckung (OH/1oo $Å^2$)	ungefähre Korngröße (μm)
2o	4o8,4	11,4	--
132	356,2	1o,9	o,oo125
198	255,1	11,3	o,oo25
315	118,1	1o,6	o,o125
386	77,5	--	o,o16 +)
499	58,3	8,9	o,o235
591	35,o	--	o,o41
7o1	3o,1	12,6	o,o582
8o9	11,1	--	o,139 +)
976	3,9	61,8	o,29
1o87	1,8	--	o,388

+) Graphisch interpolierte Werte

Tabelle 19 Probe Ta-o,2-4

Temp. (°C)	Oberfläche (m^2/g)	Oberflächenbedeckung (OH/1oo $Å^2$)	ungefähre Korngrößen (μm)
2o	4o4,8	15,8	--
133	289,2	15,7	o,oo6
194	191,6	9,1	o,oo8+)
224	146,9	11,4	o,oo875
311	117,7	1o,5	o,o11+)
4o6	78,3	13,8	o,o15
511	62,o	--	o,o31
593	39,o	9,1	o,o36+)
811	11,5	--	o,o53
1o27	5,8+)	--	o,281
1195	1,o	--	o,368+)

+) Graphisch interpolierte Werte

3.4 Kornwachstum

Wie bereits früher durchgeführte elektronenmikroskopische Untersuchungen an hydrolytisch dargestelltem TiO_2 ergeben hatten (18), erfolgte bei der thermischen Rekristallisation der Präparate sowie bis weit in den Existenzbereich der Anatasphase hinein kein merkliches Kornwachstum. Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen der aus den Oberflächenbestimmungen erhaltenen Meßergebnisse wurden daher auch von den hier untersuchten Präparaten zur Ermittlung des Kornwachstums in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur der Proben elektronenmikroskopische Aufnahmen

angefertigt. Die aus den Aufnahmen durch Ausmessen erhaltenen, ungefähren Korngrößen der Proben sind in Form von Minimalwerten in den Tabellen 15-19 (s.S.38) mit aufgeführt worden. In der Tabelle 2o sind die Vorerhitzungstemperaturen der einzelnen Proben zusammengestellt, bei denen aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen ein erstes merkliches Kristallitwachstum zu erkennen ist. Da bei allen untersuchten Proben auch nach der im Temperaturbereich um 4oo°C erfolgenden Trennung der Kristallitagglomerate in Einzelkristallite zunächst ein nur geringfügiges Kristallitwachstum bis zu Werten von etwa o,o3-o,o5 µm erfolgte, wurden diese Werte als Grenzwerte für die dann beträchtliche Kristallitvergrößerung angesehen.

Tabelle 2o Grenzwerte der Kristallitgröße vor Beginn beträchtlicher Kristallitvergrößerung

Probe	Kristallitgröße (µm)	Temperatur (°C)
TiO_2-3	o,o32	626
Li-o,1-1	o,o54	772
Li-o,2-2	o,o57	784
Ta-o,1-1	o,o57	718
Ta-o,2-4	o,o52	81o

3.5 Bestimmung der Dichte

Eine Dichtebestimmung mit herkömmlichen Pyknometern erscheint nur dann zweckmäßig, wenn für die Messungen ausreichende Substanzmengen zur Verfügung stehen und eine

Genauigkeit der Meßergebnisse von $\pm$ 0,05 g/cm^3 als ausreichend angesehen werden kann. Diese Voraussetzungen waren jedoch für die vorliegenden Untersuchungen nicht gegeben. Da die Verfolgung der Dichteänderungen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur als zusätzliche Informationsquelle für den Gesamtzustand der Präparate zu den übrigen Untersuchungen des Oberflächenzustandes wichtig erschien, interessierten in der Hauptsache nicht die relativ großen Dichteänderungen bei der Rekristallisation bzw. bei der Umwandlung Anatas-Rutil. Von besonderer Bedeutung erschienen vielmehr die möglicherweise im Existenzbereich der metastabilen Anatasphase im Zusammenhang mit Veränderungen der Oberflächenstruktur erfolgenden Dichteänderungen. Hierbei und auch bei einem Einfluß einer Fehlordnung des TiO_2 durch die Dotierungskationen Li^+ und Ta^{5+} mußte daher mit relativ geringfügigen Dichteänderungen gerechnet werden. Aus diesem Grunde wurde eine Apparatur zur Dichtebestimmung entwickelt (Abb. 7), die als Sperrflüssigkeit Xylol verwendet, das unter Ölpumpenvakuum auf die zu untersuchende Probe aufgetropft wird. Hierbei wurden insbesondere die spezielle Verwendbarkeit der Methode für Reihenuntersuchungen bei gleichbleibender hoher Genauigkeit sowie die nur geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen (s.S.15) berücksichtigt.

Im Vakuumteil der Apparatur befinden sich 4 Ansatzstellen für die Pyknometer P, die Hähne H zur Belüftung einzelner Pyknometer sowie durch Schliffkappen verschlossene Ansätze, durch die gegebenenfalls in die Absaugrohre

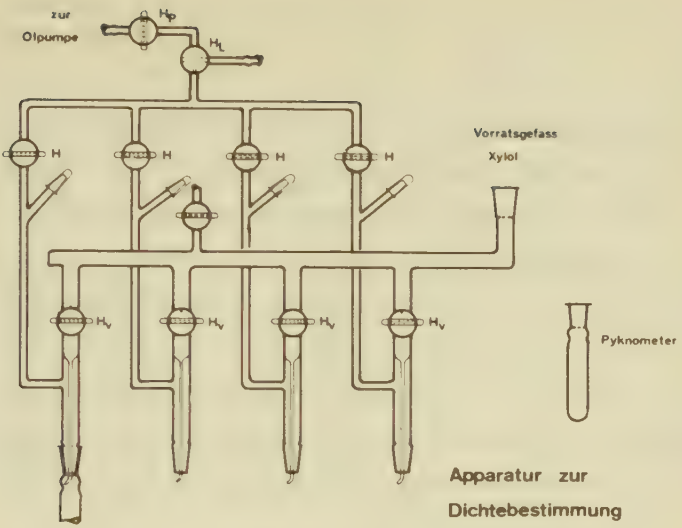


Abbildung 7

gelangte Substanz in die Pyknometer zurückgespült werden kann. Die unterhalb der Hähne H_V eingeschmolzenen, unmittelbar über dem Wulst der Pyknometer endenden Kapillaren vermeiden beim Eintropfen des Xylols unter Vakuum ein Spritzen sowie das Aufwirbeln der Probe. Die Abtrennung des Vakuumteiles gegen den zur Beschickung der Pyknometer mit Xylol dienenden Nichtvakuumteil erfolgt durch die Hähne H_V, deren Teflon-Küken das Nachlaufen von Xylol unter Vakuum verhindern. Die Pyknometer werden nach der Füllung mit Xylol belüftet, durch Schliffkerne mit dickwandiger Kapillare, deren oberer, plan verschmolzener Rand als Füllhöhe der Pyknometer definiert wird, verschlossen und in einem als Luftthermostaten dienenden Messingeinsatz, der in einen

Ultrathermostaten, Typ NB der Fa. Colora Meßtechnik mit einer Temperaturgenauigkeit von ± o,1 Grad eingehängt ist, temperiert.

Die Eichung der Meßmethode erfolgte unter Verwendung von TiO_2 (Rutil, getempert auf 126o°C; Korngröße <68 µ; Dichte 4,24719 g/cm³) und ergab aus 44 Einzelmessungen einen mittleren quadratischen Fehler von m = ± o,oo724 und einen mittleren Fehler von Δx = ± o,oolo9 für die Einzelmessung bzw. den Mittelwert. Das entspricht einem relativen Fehler von δ = ± o,3 % . Die Ergebnisse der Dichtebestimmungen für die Proben der Probengruppe I, ermittelt aus Dreifachbestimmungen, sind auf wasserfreie Substanz berechnet und in den Tabellen 21-24 zusammengestellt.

Tabelle 21 Probe TiO_2-1

Temp. (°C)	Glühverlust+) (%)	Dichte (g/cm³)	Temp. (°C)	Glühverlust+) (%)	Dichte (g/cm³)
129	5,31	3,9427	556	o,78	3,9oo1
146	4,62	3,8488	575	o,72	3,9o33
164	4,12	3,9o65	584	o,71	4,o4o8
177	3,81	3,8483	6o3	o,38	3,99o6
188	3,6o	3,8688	639	o,38	4,o232
2oo	3,32	3,6788	698	o,37	4,o872
214	3,o6	3,82o4	745	o,35	4,2621
231	2,72	3,83o6	879	o,26	4,2517
297	1,81	3,6875	994	o,23	4,2839
411	1,72	3,8792	1o96	o,o9	4,1833
5o7	o,98	3,88o3	1223	o,oo	4,2216

+) Der Glühverlust ist bezogen auf 12oo°C

Tabelle 22 Probe Ta-o,o2-1

Temp. (°C)	Glühverlust+) (%)	Dichte (g/cm³)	Temp. (°C)	Glühverlust+) (%)	Dichte (g/cm³)
148	5,21	3,69o2	517	o,42	3,6571
174	4,4o	3,6857	572	o,31	3,7424
181	4,22	3,8763	584	o,3o	3,7876
2o9	3,48	3,6718	62o	o,28	3,7926
219	3,24	3,7174	656	o,22	3,8o95
227	3,o2	3,5586	698	o,18	3,8564
241	2,78	3,6615	8o9	o,1o	4,o253
267	2,25	3,647o	912	o,oo	4,2142
3o1	1,75	3,72o8	1o12	o,oo	4,2451
314	1,72	3,7255	1o96	o,oo	4,2422
414	o,62	3,6521	1266	o,oo	4,2132

Tabelle 23 Probe Ta-o,2-3

Temp. (°C)	Glühverlust+) (%)	Dichte (g/cm³)	Temp. (°C)	Glühverlust+) (%)	Dichte (g/cm³)
145	6,25	3,61o2	594	o,72	3,84o3
164	5,4o	3,95oo	622	o,64	3,8843
191	4,4o	3,6721	638	o,63	3,8677
214	3,6o	3,9237	668	o,6o	3,8365
229	3,16	3,7882	7o7	o,57	3,8864
245	2,72	3,7611	819	o,37	4,o257
318	1,58	3,7162	915	o,24	4,2636
382	1,o4	3,74o5	1oo9	o,17	4,2688
498	o,82	3,7233	112o	o,oo	4,28o8
563	o,78	3,8129	128o	o,oo	4,3o39

+) Der Glühverlust ist bezogen auf 12oo°C

Tabelle 24 Probe Li-o,2-1

Temp. (°C)	Glühverlust+) (%)	Dichte (g/cm³)	Temp. (°C)	Glühverlust+) (%)	Dichte (g/cm³)
156	5,25	3,898o	574	o,23	3,4778
2o5	3,77	3,6768	596	o,22	3,7857
248	2,8o	3,7888	613	o,2o	3,7849
296	1,98	3,7199	63o	o,18	3,8152
4o4	o,94	3,7651	7o2	o,17	3,8o88
497	o,45	3,7446	8o7	o,16	3,9921
549	o,32	3,7458	898	o,o8	4,2328

+) Der Glühverlust ist bezogen auf 12oo°C

3.6 Reduktion der Oberfläche

Wie bereits erwähnt wurde (s.S.8), kann in der Anatasphase des TiO_2 in Gegenwart von Reduktionsmitteln eine Fehlordnung des Sauerstoffionen-Teilgitters in Oberflächenbereichen entstehen. Bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Präparaten war in den vor der Temperung vorliegenden Hydrolyseprodukten sowohl auf Grund der Fällungsbedingungen als auch durch die angewandte Art der Dotierung des TiO_2-Hydrolysats (s.S.13) stets Äthanol vorhanden, das im Bereich der Vorerhitzungstemperaturen von etwa 18o° - 25o°C zu einer mehr oder weniger starken oberflächlichen Reduktion des TiO_2 führte. Die Proben zeigten in diesem Temperaturbereich eine ausgeprägte Graubraunverfärbung. Unmittelbar nach dem Tempern war außerdem ein deutlicher Aldehydgeruch wahrzunehmen.

Die unter Bildung von Sauerstoffleerstellen, die sich im Grenzfall in der Form $Ti^{4+}|O|^{x}Ti^{4+}$ beschreiben lassen ("Farbzentren"), verlaufende Reduktion der Anatasoberfläche macht sich im Absorptionsspektrum der Proben durch einen "Einbruch" der Absorptionskante, d.h. in der Überlagerung der Kante durch eine Absorptionsbande bemerkbar und konnte sowohl für die Präparate der Probengruppe I als auch für die der Probengruppe II beobachtet werden. In den Abbildungen 8 und 9 sind die Absorptionsspektren im Bereich 350-700 nm für die Temperstufen der Einzelpräparate wiedergegeben, die den am stärksten ausgeprägten Einbruch der Absorptionskante zeigen.

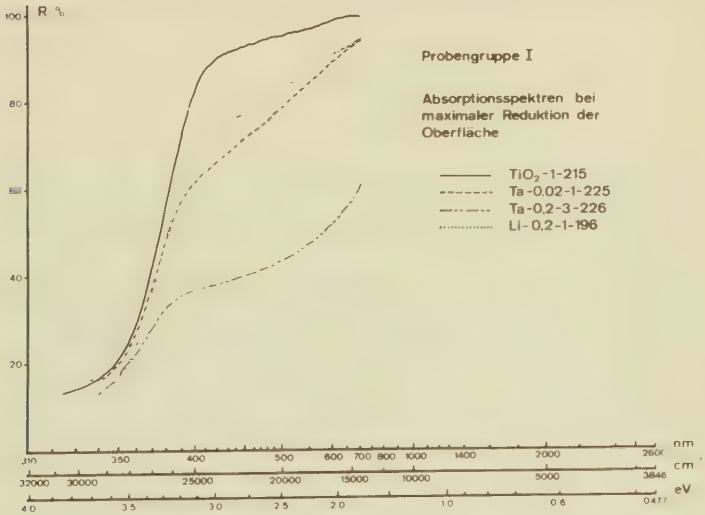


Abbildung 8

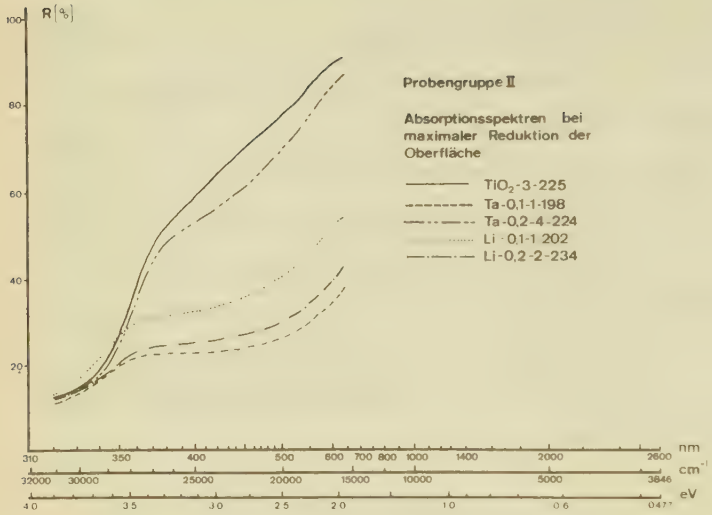


Abbildung 9

3.7 Zusammenstellung und Diskussion der Meßergebnisse

Da erwartet werden kann, daß sich umfassende Aussagen über den allgemeinen Präparatezustand in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur und der Dotierung möglicherweise am günstigsten aus den Dichten der Proben ableiten lassen und bereits von HÜTTIG und KOSTERHON (38) sowie von SCHOSSBERGER (6) Dichteanomalien der Anatasphase des TiO_2 beobachtet worden waren, sind in Abbildung 10 zunächst die Ergebnisse der Dichteuntersuchungen der Präparate der Probengruppe I graphisch dargestellt. Bei allen untersuchten

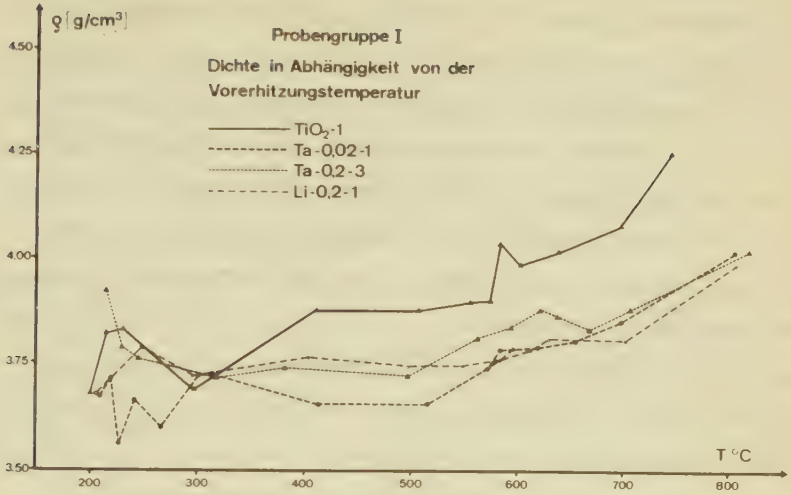


Abbildung 1o

Proben sind zu Beginn der Temperung, d.h. im Gebiet der thermischen Rekristallisation des röntgenamorphen $TiO_2 \cdot aq$, mehrere sprunghafte Änderungen der Dichte zu beobachten, die wahrscheinlich komplexer Natur sind. Es ist denkbar, daß durch die schlagartig im Inneren der zunächst glasig-amorphen Hydrolysatteilchen einsetzende Rekristallisation eine nicht über das Gesamtvolumen der Probe gleichmäßig verteilte Abgabe von H_2O durch Kondensation von OH^--Gruppen bzw. von beweglichem H_2O (s.S.2o) sowie eine nicht gleichmäßige Bildung von Kristalliten bzw. Kristallitagglomeraten erfolgt.

Bei einer Vorerhitzungstemperatur von etwa 3oo°C zeigen alle Präparate nahezu den gleichen, für den Bereich der Anatasphase sehr niedrigen Wert der Dichte. Bei steigender Vorerhitzungstemperatur folgt bis etwa 5oo°C ein Bereich relativ konstanter Dichte und danach ein Dichteanstieg, der durch die zunehmend bessere Kristallisation und schließlich durch die Umwandlung in Rutil bedingt ist. Das untersuchte reine TiO_2 (TiO_2-1) enthält, wie aus Röntgenuntersuchungen hervorgeht, Brookit. Die Dichtekurve dieser Probe zeigt im Temperaturbereich 575-62o°C scheinbar ein Maximum. Es kann als sicher angenommen werden, daß der bei 575°C erfolgende, plötzliche Dichteanstieg durch den vor der Anatas-Rutil-Umwandlung erfolgenden Übergang Brookit-Rutil (39) bedingt ist. Die danach (ca. 59o°C) zu beobachtende Dichteabnahme vor der Umwandlung Anatas-Rutil ist möglicherweise auf eine Auflockerung der Struktur durch die Abgabe von H_2O aus dem Bereich "innerer" Grenzflächen (s.S.2o) zurückzuführen. Auffällig ist die gegenüber dem reinen TiO_2 im Existenzbereich der Anatasphase und auch noch zu Beginn der Rutilbildung wesentlich erniedrigte Dichte aller dotierten Präparate. Die aus den Gitterparametern der TiO_2-Phasen (Anatas: tetragonal, a = 3,783 , c = 9,51 Å, Z = 4; Rutil: tetragonal, a = 4,589 , c = 2,954 Å, Z = 2; Werte nach ASTM-Kartei) berechneten theoretischen Röntgendichten betragen 3,899 g/cm^3 für Anatas bzw. 4,2651 g/cm^3 für Rutil. Wird bei einer Dotierung des TiO_2 mit Li_2O bzw. Ta_2O_5 die Bildung eines Substitutionsmischkristalls entsprechend

$$Li_2O \rightleftharpoons 2\,Li|Ti|''' + 3|O|'' + 2\,TiO_2 \qquad \text{bzw.}$$

$$Ta_2O_5 \rightleftharpoons 2\,Ta|Ti|' + 2\,e' + 1/2\,O_{2(g)} + 2\,TiO_2$$

angenommen, so ergeben sich die in Tabelle 25 zusammengestellten theoretischen Röntgendichten.

Tabelle 25 Theoretische Röntgendichten für den Fall der Substitution

Dotierung mit:		Li_2O		Ta_2O_5	
TiO_2		o,1 At.%	o,2 At.%	o,o2 At.%	o,2 At.%
Anatas:	3,899	3,8959	3,8927	3,9oo3	3,912o
Rutil:	4,2651	4,2617	4,2528	4,2666	4,2793

Bei Annahme einer Zwischengitterplatzbesetzung entsprechend

$$Li_2O \rightleftharpoons 2\,Li' + 2\,e' + O_{2(g)} \qquad \text{bzw.}$$

$$Ta_2O_5 \rightleftharpoons 2\,Ta^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 1o\,e' + 5/2\,O_{2(g)}$$

gelten die theoretischen Röntgendichten der Tabelle 26.

Tabelle 26 Theoretische Röntgendichten für den Fall der Zwischengitterplatzbesetzung

Dotierung mit:		Li_2O		Ta_2O_5	
TiO_2		o,1 At.%	o,2 At.%	o,o2 At.%	o,2 At.%
Anatas:	3,899	3,8994	3,8997	3,9oo8	3,9167
Rutil:	4,2651	4,2655	4,2659	4,2671	4,2845

Aus den Werten ist ersichtlich, daß eine Erniedrigung der Dichte nur bei Dotierung mit Li_2O unter Annahme eines Substitutionsmischkristalls zu erwarten ist. Die Dichteänderung liegt hierbei jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit der für diese Untersuchungen verwendeten Methode. Bei der Dotierung mit Ta_2O_5 sowie bei Annahme einer Zwischengitterplatzbesetzung für die Dotierung mit Li_2O sollten gegenüber reinem TiO_2 erhöhte Dichten resultieren. In allen Proben werden jedoch Dichten gefunden, die beträchtlich unter der des reinen TiO_2 liegen. Es ist daher offensichtlich, daß bei den dotierten Präparaten dieser Probengruppe eine durch die Darstellung bedingte, relativ aufgelockerte Struktur der Präparate angenommen werden muß. Wie bereits erwähnt wurde, enthält das zur Darstellung der Proben verwendete, hydrolytisch gefällte TiO_2.aq als Fremdionen neben Cl^- (s.S. 18) in der Hauptsache OH^--Restgruppen aus dem bei der Hydrolyse ablaufenden, nicht vollständigen Kondensationsvorgang. Nimmt man in den röntgenamorphen Hydrolyseprodukten eine reine Oberflächenbelegung mit OH^--Gruppen an, so können unter Berücksichtigung elektronenmikroskopischer Ergebnisse (s.S.41) folgende Vorgänge bei der thermischen Rekristallisation ablaufen: im Inneren der glasig-amorphen Hydrolysatteilchen bilden sich zunächst Kristallite mit Anatasstruktur aus; hierbei erfolgt trotz abnehmender Oberfläche (s.S. 58) praktisch nur eine sehr geringe Kristallitvergrößerung. Die Behinderung des Kristallitwachstums ist möglicherweise auf die Ausbildung innerer Grenzflächen zurückzuführen, die

wahrscheinlich mit OH^--Gruppen, den Restgruppen des Kondensationsvorganges, sowie möglicherweise auch mit beweglichem H_2O belegt sind. Zusätzlich muß im Bereich der kristallinen Phase mit einer Belegung der äußeren Oberfläche der gebildeten Kristallitagglomerate mit OH^--Gruppen und Sekundärwasser gerechnet werden. Es ist denkbar, daß die Zahl der an "innere" Oberflächen gebundenen OH^--Gruppen, die möglicherweise zu einer Verknüpfung von Kristalliten, z.B. über -Ti-OH····O-Ti-Brücken führen, durch Dotierung mit Li^+ oder Ta^{5+} erhöht werden kann. Eine Verknüpfung von Kristallitagglomeraten ist auch durch eine Kristallisation des Fremdkations als Hydroxid oder Oxid an der TiO_2-Oberfläche möglich. So kristallisiert z.B. $LiOH \cdot H_2O$ in tetraedrischer Koordination des Li mit 2 OH^- und 2 H_2O als nächsten Nachbarn (4o), wobei eine Verknüpfung der Tetraeder zu Ketten und der Ketten untereinander über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen OH^- und H_2O erfolgt. Analog hierzu wäre eine Verknüpfung von $LiOH \cdot H_2O$ über Wasserstoffbrückenbindungen mit der TiO_2-Oberfläche möglich.

Eine solche Anordnung von OH^--Gruppen zwischen den Kristalliten innerhalb der Agglomerate, möglicherweise auch zwischen Agglomeraten selbst, wobei eine Kristallisation des Fremdkations als Hydroxid oder Oxid nicht auszuschließen ist, würde zu einer Volumenaufweitung führen, die eine zu niedrige Dichte vortäuscht. Unterstützt wird diese Annahme auch (vgl. Abb. 1o) durch die Lage des Umwandlungsbereiches Anatas-Rutil. Fremdkationen wirken in TiO_2 in der Regel

als Mineralisatoren, d.h. der Umwandlungsbereich Anatas-Rutil wird zu tieferen Temperaturen verschoben (38). Wie jedoch aus dem Verlauf der Dichtekurven und zusätzlich aus Röntgenuntersuchungen hervorgeht, ist bei einer Dotierung mit Li^+ bzw. Ta^{5+} der Umwandlungsbereich nicht nur nicht zu tieferen Temperaturen verschoben, sondern es ist gleichzeitig eine deutliche Verzögerung in der vollständigen Ausbildung der Rutilphase in den dotierten Präparaten zu erkennen. Nimmt man an, daß die Strukturumwandlung von der Kristallitoberfläche ausgehend durch Zusammenbrechen und Neuorientierung des Gitters erfolgt (38), dann kann die beobachtete Verschiebung des Umwandlungsbereiches mit einer Belegung innerer Grenzflächen mit OH^--Gruppen erklärt werden, die in ihrer Konzentration von der Dotierung abhängig sind und die Gitterumordnung erschweren. Die auf Grund der Fremdfehlordnung durch Kationen hervorgerufenen, nur geringen Dichteänderungen werden hierbei von dem erheblich stärkeren Einfluß der OH^--Gruppen auf die Dichte überdeckt.

In Abbildung 11 sind die analytisch ermittelten OH^--Gehalte für die Präparate der Probengruppe II graphisch dargestellt. Es wird deutlich, daß im Gebiet der thermischen Rekristallisation sowie bei weiter steigender Vorerhitzungstemperatur besonders in den dotierten Präparaten ein relativ hoher Gehalt analytisch erfaßbarer OH^--Gruppen vorhanden ist. Ein Vergleich der Abbildung 11 mit den Tabellen 6-8 (s.S. 28ff) läßt erkennen, daß auch ein IR-spektroskopischer Nachweis auf Grund der $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ -Bande im Gebiet um

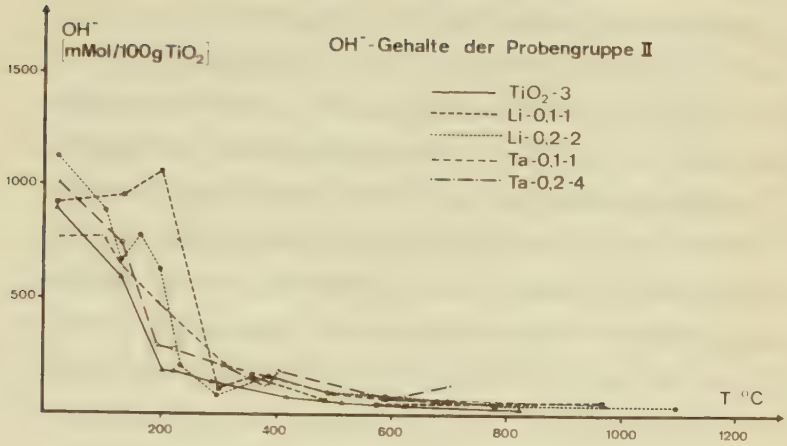


Abbildung 11

2300 nm (4350 cm^{-1}) für die Probengruppe II möglich ist. Zugleich wird aber hier eine Diskrepanz deutlich: in den Präparaten der Probengruppe I, für die auf Grund der vorstehenden Ausführungen ebenfalls ein beträchtlicher OH^--Gehalt erwartet werden sollte, ist der IR-spektroskopische Nachweis nur in wenigen Fällen, und nur sehr schwach angedeutet, möglich. Da es sich bei dem als Ausgangsmaterial für die Probengruppen I und II verwendeten, röntgenamorphen TiO_2.aq um zwei zeitlich getrennt dargestellte Hydrolysate handelt, kann auf Grund der Untersuchungsergebnisse nur angenommen werden, daß sich in Abhängigkeit von den nicht

exakt reproduzierbaren Bedingungen bei der Fällung (Eintropfgeschwindigkeit und genügend schnelle und feine Verteilung des Esters im überschüssigen Wasser) des $TiO_2 \cdot aq$ zwei in ihrer Aktivität deutlich unterschiedliche Hydrolysate gebildet haben. In den Präparaten der Probengruppe I könnten sich auf Grund einer höheren Aktivität des ungeordneten, röntgenamorphen Hydrolysats die OH^--Gruppen so verteilt haben, daß bei der thermischen Rekristallisation eine bevorzugte Besetzung innerer Grenzflächen erfolgte. Diese im Inneren der entstehenden Kristallitagglomerate befindlichen OH^--Gruppen sind offensichtlich IR-spektroskopisch nicht erfaßbar. Dies kann entweder auf die geringe Eindringtiefe der Strahlung bei der zur Aufnahme der Spektren verwendeten Remissionstechnik oder aber darauf zurückzuführen sein, daß die OH^--Gruppen an inneren Oberflächen so stark über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind, daß sie als $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ -Bande nicht mehr erfaßt werden können. Die äußere Oberfläche der Teilchen (Kristallitagglomerate) wird dann im Bereich der kristallinen Anatasphase in der Hauptsache nur mit den durch Aufspaltung von H_2O-Molekeln gebildeten und freie Bindungen der Oberfläche absättigenden OH^--Gruppen (24) sowie Sekundärwasser belegt sein. Für die Unmöglichkeit eines IR-spektroskopischen Nachweises dieser OH^--Gruppen sind als Ursachen entweder, wie bereits beschrieben, die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder aber eine tatsächlich zu geringe Konzentration der OH^--Gruppen an der TiO_2-Oberfläche zu sehen,

die dazu führt, daß eine möglicherweise vorhandene $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ -Bande in der sehr starken $\nu_{OH} + \delta_{H-OH}$ -Absorption des beweglichen H_2O verschwindet. Die Ergebnisse der Untersuchungen an der Probengruppe II deuten jedoch darauf hin, daß eine Konzentrationsabhängigkeit der IR-spektroskopischen Erfaßbarkeit der Oberflächen-OH^--Gruppen besteht, da in diesen Proben bei gleicher Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und in Gegenwart größerer Mengen Sekundärwasser als in den Präparaten der Probengruppe I eine IR-spektroskopische Erfassung der OH^--Gruppen an der TiO_2-Oberfläche möglich ist.

In den Proben der Gruppe II sollte dagegen auf Grund der gleichen Ursachen, wie sie für die Proben der Gruppe I diskutiert wurden, eine Verteilung von OH^--Gruppen erfolgt sein, die bei der thermischen Rekristallisation vorwiegend zu einer Belegung der äußeren Oberfläche führte. In diesen Proben lassen sich die OH^--Gruppen IR-spektroskopisch nachweisen; ihre Gegenwart auf der TiO_2-Oberfläche wird durch die quantitative Bestimmung (vgl. Abb. 11) bestätigt. Auch hierbei kann eine Kristallisation des Fremdkations in den dotierten Proben als Oxid oder Hydroxid an der Oberfläche des TiO_2 und eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht ausgeschlossen werden. Der niedrigere OH^--Gehalt der Probe Li-o,2-2 gegenüber der Probe Li-o,1-1 (Abb.11) in mMol OH/1oo g TiO_2 schließt die Annahme eines direkten Zusammenhanges zwischen Konzentration des Dotierungskations und OH^--Gehalt der Proben nicht aus. Die untersuchten

Präparate weisen in allen Temperstufen im Bereich der kristallinen Phase (Anatas) noch einen relativ hohen H_2O-Gehalt auf (Tab.1-5, S. 23 f). Da dieser H_2O-Gehalt nach den Vorbereitungen der Proben zur OH^--Bestimmung (Abpumpen, Acetylierung, Extraktion, erneutes Abpumpen) bei der zur Titration verwendeten Einwaage nicht mehr berücksichtigt werden kann, gibt der Zahlenwert mMol OH/1oo g TiO_2 nicht den Absolutwert des OH^--Gehaltes, bezogen auf wasserfreies TiO_2, wieder. Aus diesem Grunde muß als Bezugsgröße die spezifische Oberfläche der Präparate herangezogen werden. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Oberflächenbestimmung für die Präparate der Probengruppe II graphisch dargestellt. Ein Vergleich mit Abbildung 11 (s.S.55) zeigt,

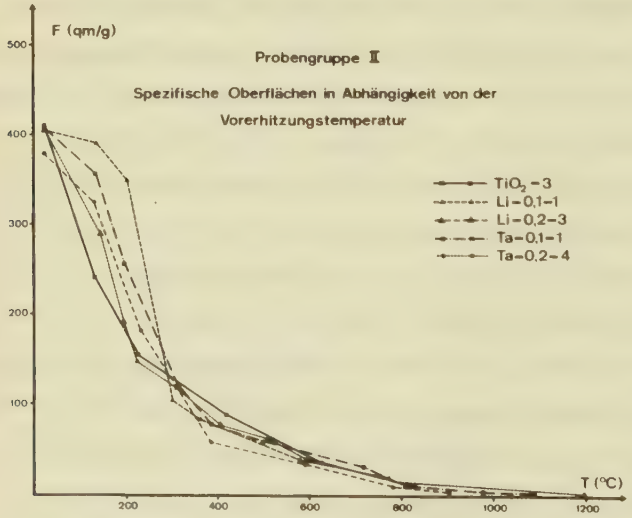


Abbildung 12

die dazu führt, daß eine möglicherweise vorhandene $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ -Bande in der sehr starken $\nu_{OH} + \delta_{H-OH}$ -Absorption des beweglichen H_2O verschwindet. Die Ergebnisse der Untersuchungen an der Probengruppe II deuten jedoch darauf hin, daß eine Konzentrationsabhängigkeit der IR-spektroskopischen Erfaßbarkeit der Oberflächen-OH^--Gruppen besteht, da in diesen Proben bei gleicher Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und in Gegenwart größerer Mengen Sekundärwasser als in den Präparaten der Probengruppe I eine IR-spektroskopische Erfassung der OH^--Gruppen an der TiO_2-Oberfläche möglich ist.

In den Proben der Gruppe II sollte dagegen auf Grund der gleichen Ursachen, wie sie für die Proben der Gruppe I diskutiert wurden, eine Verteilung von OH^--Gruppen erfolgt sein, die bei der thermischen Rekristallisation vorwiegend zu einer Belegung der äußeren Oberfläche führte. In diesen Proben lassen sich die OH^--Gruppen IR-spektroskopisch nachweisen; ihre Gegenwart auf der TiO_2-Oberfläche wird durch die quantitative Bestimmung (vgl. Abb. 11) bestätigt. Auch hierbei kann eine Kristallisation des Fremdkations in den dotierten Proben als Oxid oder Hydroxid an der Oberfläche des TiO_2 und eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht ausgeschlossen werden. Der niedrigere OH^--Gehalt der Probe Li-o,2-2 gegenüber der Probe Li-o,1-1 (Abb.11) in mMol OH/1oo g TiO_2 schließt die Annahme eines direkten Zusammenhanges zwischen Konzentration des Dotierungskations und OH^--Gehalt der Proben nicht aus. Die untersuchten

Präparate weisen in allen Temperstufen im Bereich der kristallinen Phase (Anatas) noch einen relativ hohen H_2O-Gehalt auf (Tab.1-5, S. 23 f). Da dieser H_2O-Gehalt nach den Vorbereitungen der Proben zur OH^--Bestimmung (Abpumpen, Acetylierung, Extraktion, erneutes Abpumpen) bei der zur Titration verwendeten Einwaage nicht mehr berücksichtigt werden kann, gibt der Zahlenwert mMol OH/1oo g TiO_2 nicht den Absolutwert des OH^--Gehaltes, bezogen auf wasserfreies TiO_2, wieder. Aus diesem Grunde muß als Bezugsgröße die spezifische Oberfläche der Präparate herangezogen werden. In Abbildung 12 sind die Ergebnisse der Oberflächenbestimmung für die Präparate der Probengruppe II graphisch dargestellt. Ein Vergleich mit Abbildung 11 (s.S.55) zeigt,

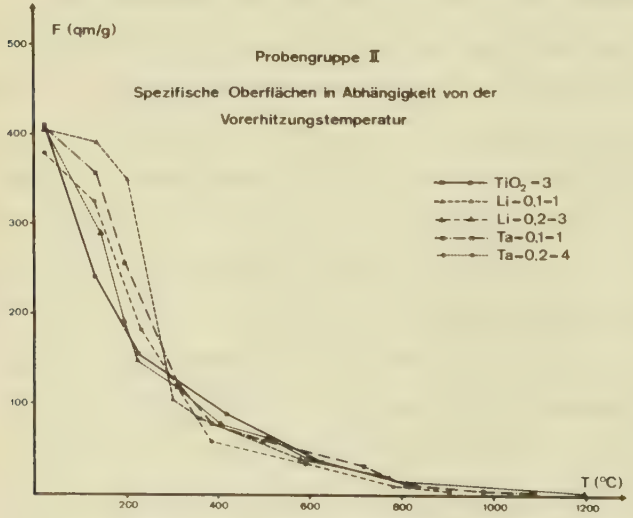


Abbildung 12

daß die Oberfläche der Probe Li-o,1-1 im Temperaturbereich bis etwa 3oo°C deutlich größer ist als die der Probe Li-o,2-2, so daß bei der OH^--Bestimmung bei gleicher Einwaage für die Probe Li-o,1-1 ein erheblich größerer, mit OH^--Gruppen belegter Bereich der Oberfläche erfaßt wird. Analoge Verhältnisse liegen, wie aus den Abbildungen 11 und 12 hervorgeht, auch in den mit Ta^{5+} dotierten Proben vor, wobei lediglich der Absolutbetrag des OH^--Gehaltes kleiner ist als in den mit Li^+ dotierten Proben.

Die vorgeschlagene Deutung der Meßergebnisse wird auch durch die analytisch ermittelten H_2O-Gehalte der Präparate der Probengruppe II gestützt, deren Werte in den Abbildungen 13 und 14 (nach 24-stdg. Abpumpen bei ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Torr und Temperaturen zwischen 9o° und 25o°C) graphisch

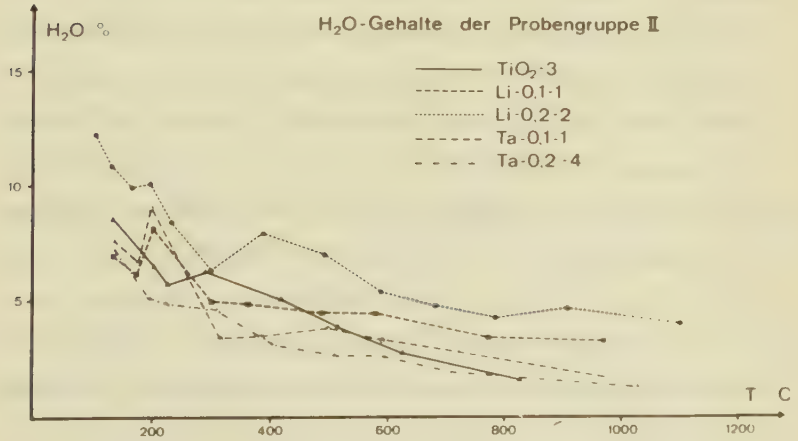


Abbildung 13

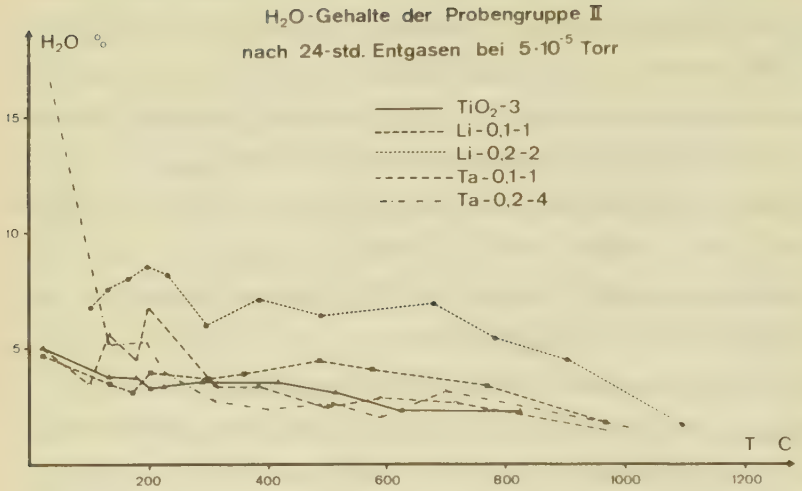


Abbildung 14

dargestellt sind. Nach Untersuchungen von DAWSON (41) über die H_2O-Adsorption an Rutil ist mit einer Adsorption von Sekundärwasser (in 2. und höherer Sphäre) in erster Linie an oberflächlich gebundenen OH^--Gruppen als "Zentren hoher Energie" zu rechnen. Ein ähnlicher Adsorptionsvorgang kann für die Anatasphase nicht ausgeschlossen werden. Daraus geht hervor, daß ein hoher OH^--Gehalt an der Oberfläche einen hohen, analytisch erfaßbaren H_2O-Gehalt bedingt; dies trifft auf die hier untersuchten Präparate, wie ein Vergleich der Abbildungen 11 und 13 zeigt, zu. Da nach Untersuchungen von BOEHM und HERRMANN (24) durch eine Vakuumbehandlung der Präparate unter den oben genannten

Bedingungen nur das bewegliche H_2O, nicht aber eine OH^--Gruppenbelegung von der TiO_2-Oberfläche entfernt wird, sind auch die in Abbildung 14 dargestellten Ergebnisse verständlich: die Oberfläche adsorbiert sofort nach dem Belüften wieder H_2O. Im Temperaturbereich bis etwa 250-300°C wird diese Adsorption wahrscheinlich über die verbliebenen OH^--Gruppen erfolgen; bei höheren Vorerhitzungstemperaturen, also nach Entfernen der Hauptmenge OH^- durch den Tempervorgang dagegen durch Aufspaltung von H_2O-Molekeln, Absättigung nicht betätigter Bindungen an der TiO_2-Oberfläche und weitere Belegung mit Sekundärwasser. Dieser Zusammenhang zwischen OH^--Gehalt der TiO_2-Oberfläche und H_2O-Gehalt wird auch, trotz der bereits diskutierten Fehlerquellen dieser Meßmethode (s.S.20), aus den im Verlauf der Dichtebestimmungen aufgenommenen Glühverlustkurven der Präparate der Probengruppe I deutlich; Abbildung 15 zeigt als typisches Beispiel die Glühverlustkurve der Probe Li-0,2-1. In diesen Proben ist die Hauptmenge des H_2O bereits im Temperaturbereich 200-300°C abgegeben; dies stimmt damit überein, daß auf Grund IR-spektroskopischer Bestimmungen eine nur sehr geringe Konzentration von Oberflächen-OH^--Gruppen und damit eine nicht so feste Bindung von Sekundärwasser an der Oberfläche angenommen werden muß.

Die durch die Dotierung des TiO_2 mit Fremdkationen im Bereich der Anatasphase zumindest in Oberflächenbereichen zu erwartende Fremdfehlordnung (s.S.8) und ihr Einfluß auf die Oberflächenstruktur soll zunächst für eine Dotierung

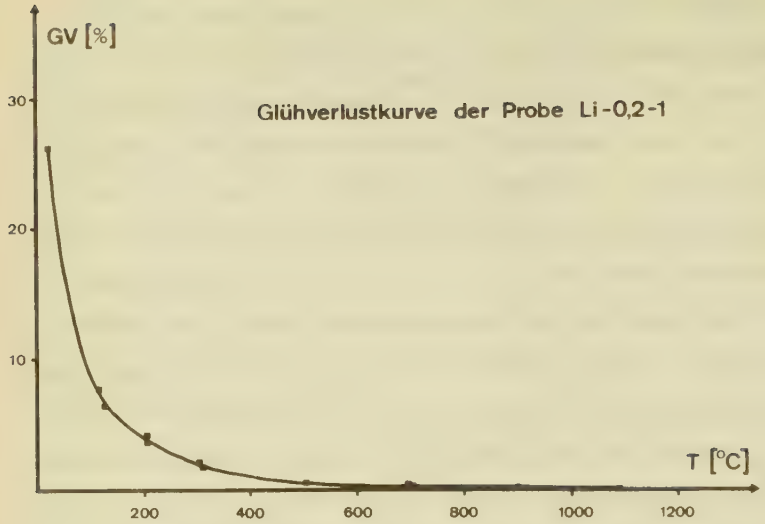


Abbildung 15

mit Li^+ diskutiert werden. Auf Grund von ESR-Untersuchungen an Rutil wird ein Einbau von Fremdkationen mit einem Ionenradius o,73 Å auf Ti^{4+}-Gitterplätzen angenommen (Substitution), während Kationen mit r > o,73 Å Zwischengitterplätze besetzen (42,43). Da für eine Dotierung von TiO_2 in der Anatasphase mit Fe^{3+} ebenfalls die Bildung von Substitutionsmischkristallen angenommen werden kann (16), sollte auch bei einer Dotierung des TiO_2 mit Li^+ (r = o,6o Å) zumindest in Oberflächenbereichen der Anatasphase ein Einbau in das Wirtsgitter durch Substitution nach $Li_2O \rightleftharpoons 2\,Li|Ti|''' + 3|O|^{\cdot\cdot} + 2\,TiO_2$ erwartet werden können, der

zur Schaffung von positiv geladenen Fehlstellen im Sauerstoffionen-Teilgitter führt. Da nach Untersuchungen von HAUL und DÜMBGEN (27) an Rutil eine Kompensation der durch die Dotierung bewirkten negativen Überschußladungen an Stelle von $|O|''$ auch durch Einbau von OH^- in diese Fehlstellen unter Bildung von $OH|O|'$ möglich ist, muß diese Überlegung bei Annahme der Bildung eines Substitutionsmischkristalls in Gegenwart eines hohen OH^--Gehaltes ebenfalls in Betracht gezogen werden. Trifft diese Voraussetzung zu, so wird deutlich, daß in Gegenwart von OH^--Gruppen an der TiO_2-Oberfläche, wie sie für die Proben der Gruppe II diskutiert wurde, eine besonders dichte Belegung in den mit Li^+ dotierten Proben sowohl als Folge eines Einbaus in die durch Fremdfehlordnung erzeugten Sauerstoffleerstellen als auch durch Absättigung der nicht betätigten Bindungen an der TiO_2-Oberfläche zu erwarten ist. In Übereinstimmung hiermit stehen auch die analytisch ermittelten H_2O-Gehalte: sie zeigen in dem Bereich der Vorerhitzungstemperaturen, in dem eine durch Reduktion der TiO_2-Oberfläche bewirkte Eigenfehlordnung im Sauerstoffionen-Teilgitter zu beobachten ist (s.S.7o), einen besonders hohen H_2O-Gehalt. Da die durch Reduktion (Alkohol aus der Darstellung) gebildeten Farbzentren auf Grund von ESR-Untersuchungen (18) bei Zimmertemperatur zumindest einfach ionisiert sind ($Ti^{4+}|O|^{x}Ti^{4+} \rightleftharpoons Ti^{4+}|O|'Ti^{4+} + e'$), ist auch hier ein Einbau von OH^--Gruppen in die Fehlstellen möglich, der sich dem Einbau in die durch Fremdfehlordnung erzeugten Leerstellen

additiv überlagert und, wie bereits diskutiert, zu einer besonders dichten Belegung der Oberfläche mit OH^--Gruppen und damit verstärkter Adsorption von Sekundärwasser führt.

Völlig andere Verhältnisse als in den mit Li^+ dotierten Präparaten müssen auf Grund der Untersuchungsergebnisse in den mit Ta^{5+} dotierten Proben angenommen werden. Bei einem Ionenradius des Ta^{5+} von o,68 Å sollte ein Einbau in das Wirtsgitter unter Bildung eines Substitutionsmischkristalls nach $Ta_2O_5 \rightleftharpoons 2\ Ta|Ti|^{\cdot} + 2\ e' + 1/2\ O_{2(g)} + 2\ TiO_2$ erwartet werden. Nach ESR-Untersuchungen an TiO_2-Präparaten, die mit dem Ta-Homologen Vanadin dotiert sind, erfolgt dessen Einbau in das Wirtsgitter (Rutil, Vorerhitzungstemperatur >1200°C) auf Ti^{4+}-Gitterplätzen, wobei für die nach $V_2O_5 \rightleftharpoons 2\ V|Ti|^{\cdot} + 2\ e' + 1/2\ O_{2(g)} + 2\ TiO_2$ erzeugte Fehlordnung das Gleichgewicht $2\ V|Ti|^{\cdot} + 2\ e' \rightleftharpoons 2\ V|Ti|^{x}$ vorliegt, das bei tiefen Temperaturen vollständig auf der rechten Seite ($2\ V|Ti|^{x}$) liegt (18). Auf Grund der chemischen Eigenschaften des bei der Hydrolyse von $TaCl_5$ (s."Experimentelle Hinweise", S.112) gebildeten $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ muß ein solcher Mechanismus der Einbaureaktion jedoch für den in den vorliegenden Untersuchungen überstrichenen Bereich der Vorerhitzungstemperaturen ausgeschlossen werden. Ta_2O_5 ist thermisch so stabil, daß die für einen Einbau nach der für Ta_2O_5 angegebenen Gleichung erforderliche Abspaltung von Sauerstoff bei den erreichten Vorerhitzungstemperaturen nicht angenommen werden kann. Außerdem sollten die hierbei erzeugten "quasifreien" Elektronen zu einer

Verfärbung der Präparate führen, die sich in einer Absorptionsbande im langwelligen Ausläufer der Absorptionskante des TiO_2 bemerkbar macht. Diese Bande konnte an Ta^{5+}-dotierten Präparaten im Existenzbereich der Rutilphase bei Vorerhitzungstemperaturen $>1200^{o}C$ mehrfach beobachtet werden (18), trat aber in den Absorptionsspektren der hier untersuchten Präparate nicht auf, wie aus der Abbildung 16 hervorgeht. In ihr sind die in Remission aufgenommenen Absorptionsspektren der Probe Ta-o,2-4 in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur im Vergleich zur Probe Kn-Ta-o,2--1235 (18), bei der die erwähnte Verfärbung als starke Absorption im langwelligen Bereich deutlich wird, wiedergegeben.

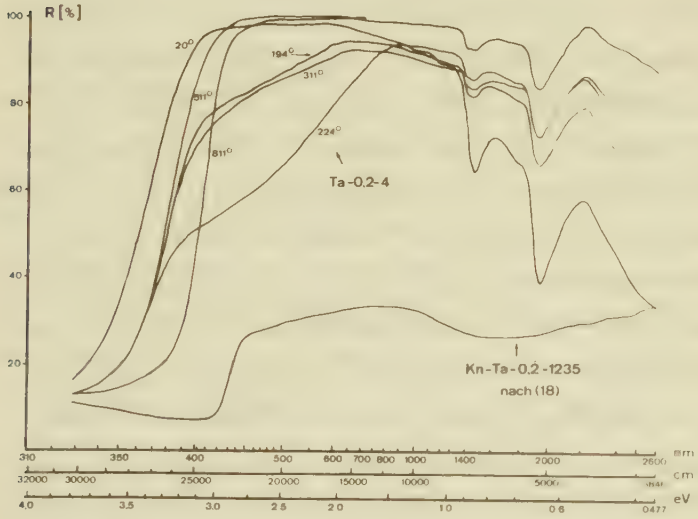


Abbildung 16

Es kann hiernach angenommen werden, daß in den untersuchten Präparaten ein Einbau des Fremdkations Ta auch in Oberflächenbereichen des TiO_2 nicht erfolgt ist. Vielmehr ist eine Kristallisation als Ta_2O_5 an der Oberfläche, wie sie bereits bei der Dotierung mit Li^+ für $LiOH \cdot H_2O$ diskutiert wurde, wahrscheinlicher (s.S.53). Ein Vergleich mit den Abbildungen 11, 13 und 14 bestätigt diese Überlegungen. Der OH^--Gehalt der mit Ta^{5+} dotierten Proben ist deutlich niedriger als bei den mit Li^+ dotierten Präparaten. Bei Annahme einer besonders großen Belegungsdichte mit OH^--Gruppen in den Li^+-dotierten Präparaten durch gleichzeitige Absättigung der nicht betätigten Bindungen der TiO_2-Oberfläche und Einbau von OH^- in die durch Dotierung mit Li^+ erzeugten Sauerstoffleerstellen wird deutlich, daß bei einer Dotierung mit Ta^{5+}, die keine Fehlordnung des TiO_2-Gitters bewirkt, sondern zu einer Kristallisation des Fremdoxids an der Oberfläche des TiO_2 führt, sowohl der OH^--Gehalt als auch der H_2O-Gehalt nach der Temperung auf Grund fehlender Adsorptionszentren geringer sein müssen. Der niedrigere OH^--Gehalt der mit der höheren Ta^{5+}-Konzentration dotierten Probe (in mMol/1oo g TiO_2) ist wieder auf die größere Oberfläche der Probe Ta-o,1-1 zurückzuführen (s.S.59, vgl. Abb. 12). Der Verlauf aller für die Ta^{5+}-dotierten Präparate erhaltenen Kurven gleicht sehr stark den Kurven des reinen TiO_2 (Probe TiO_2-3). Lediglich im Bereich der Vorerhitzungstemperaturen von 2oo-25o°C werden gegenüber der Probe TiO_2-3 die durch die Reduktion der TiO_2-Oberfläche in den mit

Ta^{5+} dotierten Proben bewirkten Effekte deutlich: höherer OH^--Gehalt an der Oberfläche durch zusätzlichen Einbau in die gebildeten Sauerstoffleerstellen und damit verstärkte Adsorption von Sekundärwasser sowohl nach der Temperung (Abb. 13) als auch nach der Vakuumbehandlung (Abb. 14). Dieses Verhalten wird durch den auf Grund der Darstellungsbedingungen höheren Gehalt an Alkohol in den dotierten Präparaten (s. "Experimentelle Hinweise", S.112) verständlich. Bei höherer Vorerhitzungstemperatur ($> 300^{\circ}C$) sind dann das Oberflächenverhalten von reinem TiO_2 und Ta^{5+}-dotierten Präparaten in Bezug auf die OH^--Belegung und die Adsorption von Sekundärwasser vergleichbar und wahrscheinlich im wesentlichen auf die Aufspaltung von H_2O-Molekeln und die dadurch bewirkte OH^--Belegung zurückzuführen.

Der Einfluß der auf Grund der Darstellungsbedingungen vorhandenen Cl^--Ionen auf das im vorangegangenen diskutierte Oberflächenverhalten von reinem und dotiertem TiO_2 ist nur schwer zu übersehen. Als sicher kann jedoch angenommen werden, daß ein direkter Zusammenhang zwischen Cl^--Konzentration und den ermittelten Werten für die OH^--Gruppenbelegung sowie die Adsorption von Sekundärwasser nicht besteht, da in den untersuchten Präparaten der Probengruppe II die Cl^--Konzentration bei der Probendarstellung konstant gehalten wurde. Möglicherweise ist auf Grund der schwach sauren Eigenschaften der TiO_2-Oberfläche im Bereich der kristallinen Anatasphase eine Abgabe der Cl^--Ionen bereits bei tiefen Temperaturen als HCl denkbar. Eine zumindest geringe

Beteiligung der Cl^--Ionen an den Oberflächenreaktionen des TiO_2 kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

4 Photochemische Reaktionen

Wie bereits ausgeführt wurde (s.S.8), werden die im allgemeinen bei Einstrahlung in das Gebiet der Absorptionskante beobachteten, reversiblen photochemischen Reaktionen des TiO_2, besonders in der Anatasphase, vorwiegend als Oberflächenreaktionen gedeutet. Hierbei muß auf Grund weitgehender Übereinstimmung zwischen anregender Wellenlänge und Absorptionskante des TiO_2 geschlossen werden, daß eine Auslösung von Photosorptionsvorgängen bzw. photochemischen Reaktionen am TiO_2 überwiegend durch Elektronen und Defektelektronen aus Valenzband-Leitungsband-Übergängen erfolgt. Die Oberflächenstruktur der Präparate sollte dabei von Bedeutung sein, da einerseits eine deutliche Abhängigkeit des photochemischen Verhaltens von TiO_2 von der Vorerhitzungstemperatur beobachtet wird, andererseits aber das Kristallitwachstum im Bereich der Anatasphase nur sehr gering ist. Die Veränderung der Oberflächengröße allein kann also nicht maßgebend für die photochemische Wirksamkeit des TiO_2 sein. Vielmehr deuten z.B. die Untersuchungen von KÜHNHOLD (11) über die photochemische Bildung von Titanperoxid bei Belichtung hydrolytisch dargestellter, wasserhaltiger TiO_2-Präparate mit UV-Licht sowie die Untersuchungen von GOODEVE und KITCHENER (5) bzw. SCHOSSBERGER (6) über die photochemische Ausbleichwirkung von TiO_2 in der Anatasphase auf adsorbierte organische Farbstoffe darauf hin, daß sowohl die Gegenwart von H_2O als auch von Fremdionen im TiO_2 das photochemische Verhalten wesentlich beeinflussen.

Da, wie bereits mehrfach ausgeführt wurde, eine Wechselwirkung des TiO_2 in der Anatasphase mit der Umgebung praktisch auf die Oberfläche bzw. oberflächennahe Bereiche beschränkt bleibt, wird die Bedeutung der Oberflächenstruktur für das photochemische Verhalten des TiO_2 deutlich. Wie aus den bisher in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuchen hervorgeht, werden die Oberflächenstruktur und damit auch die in Bezug auf H_2O-Gehalt und Gegenwart von Fremdionen (OH^-, Cl^-, Li^+, Ta^{5+}) vorliegenden Verhältnisse durch den Darstellungsvorgang bzw. die Dotierung sowie durch die Temperung verändert. Es ergibt sich daraus die Möglichkeit, den Einfluß der Oberflächenstruktur auf das photochemische Verhalten in Abhängigkeit von den angeführten Parametern zu ermitteln. Als Kriterien für den Zusammenhang zwischen Oberflächenstruktur und photochemischer Wirksamkeit werden die photochemische Bildung von Titanperoxid und die photochemische Ausbleichwirkung von TiO_2 auf einen adsorbierten organischen Farbstoff herangezogen. Die unter Einwirkung von UV-Strahlung durch die photochemische Reaktion bewirkten Veränderungen der Proben werden an Hand der Absorptionsspektren im Bereich 35o-7oo nm verfolgt.

4.1 Optische Absorptionsspektren

Die Absorptionsspektren fester Stoffe lassen sich wegen der Schwierigkeit, reproduzierbare dünne Schichten für Durchlichtmessungen herzustellen, nur in seltenen Fällen

exakt ermitteln. Auf Grund eingehender Untersuchungen von G. KORTÜM und Mitarbeitern (44-49) ist es jedoch möglich, das Absorptionsspektrum pulverförmiger Stoffe mit Hilfe der Remissionsmethode durch Messung des diffusen Anteils der Reflexion der Proben im Vergleich zu der von einem nicht absorbierenden Weißstandard (z.B. MgO) reflektierten Strahlung zu erhalten, wenn der Anteil der regulären Reflexion an der Gesamtreflexion weitgehend unterdrückt wird. Die durch die KUBELKA-MUNCK-Funktion (5o, 51)

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2\,R_\infty} = \frac{k}{s} = \frac{c}{s}$$

$R = R_{Präparat}/R_{Standard}$; s = Streukoeffizient

R_∞ = auf unendliche Schichtdicke bezogene, diffuse Reflexion (in der Praxis sind 2-3 mm ausreichend)

bestimmte "typische Farbkurve" des festen Stoffes ist dann bis auf eine Verschiebung in Ordinatenrichtung mit dem wahren Absorptionsspektrum identisch. Der Anteil der regulären Reflexion, der die Absorptionsbanden verbreitert und die Spektren undifferenzierter erscheinen läßt, wächst mit der Kristallitgröße und zunehmender Absorption. Er läßt sich durch Zerkleinerung der Teilchen auf etwa 1-2 µm und im Bereich starker Absorption durch Verdünnen der Probe mit dem nicht absorbierenden Weißstandard weitgehend unterdrükken. Der Kristallitdurchmesser im Existenzbereich der Anatasphase des TiO_2 überschreitet den Wert von 1-2 µm, wie aus elektronenmikroskopischen Untersuchungen (s.S. 41) hervorgeht, nicht, jedoch ist der Durchmesser der tatsächlich

zur Untersuchung gelangenden Teilchen (Kristallitagglomerate) wesentlich größer. Eine Teilchenzerkleinerung auf den für die Remissionsmessungen erforderlichen Wert ist im Fall des TiO_2 aber nicht möglich, da der Mahlvorgang neben Modifikationsänderungen auch zu einer Zerstörung der hier zu untersuchenden Oberflächenstruktur der Präparate führen kann. Bezüglich der für die Remissionsuntersuchungen verwendeten Korngröße muß daher eine Kompromißlösung angestrebt werden. Die optimalen Bedingungen für eine Aufnahme von Remissionsspektren an TiO_2-Präparaten wurden bereits in einer vorangegangenen Arbeit ermittelt (2o) und auch den vorliegenden Untersuchungen zugrundegelegt.

Die Grundremissionsspektren der Proben werden bei Zimmertemperatur an der Siebfraktion 33-68 µ mit dem direkt registrierenden automatischen Spektralphotometer DK 2 (Fa. Beckman) mit Remissionsansatz (Ulbrichtkugel) im Spektralbereich 7oo-35o nm gegen aufgerauchtes MgO als Standard aufgenommen. Probe und Standard befinden sich während der Messung in Küvetten mit planparallelen Quarzplatten (15). Die Veränderung der Remissionsspektren durch photochemische Reaktion wird durch Aufnahme der Anregungsremissionsspektren ermittelt. Hierzu werden die Proben genau 5 Minuten mit UV-Licht (überwiegend λ= 365 nm) bestrahlt und erneut vermessen. Nähere Angaben zur Meßmethodik finden sich in (2o).

In den Abbildungen 17 und 18 sind die Grund- und Anregungsremissionsspektren von TiO_2 im Bereich 7oo-35o nm in Abhängigkeit von der Dotierung bei etwa gleicher Vorerhitzungstemperatur und in den Abbildungen 19 und 2o die analogen Spektren von reinem TiO_2 in Abhängigkeit von der Temperatur

als Beispiele wiedergegeben.

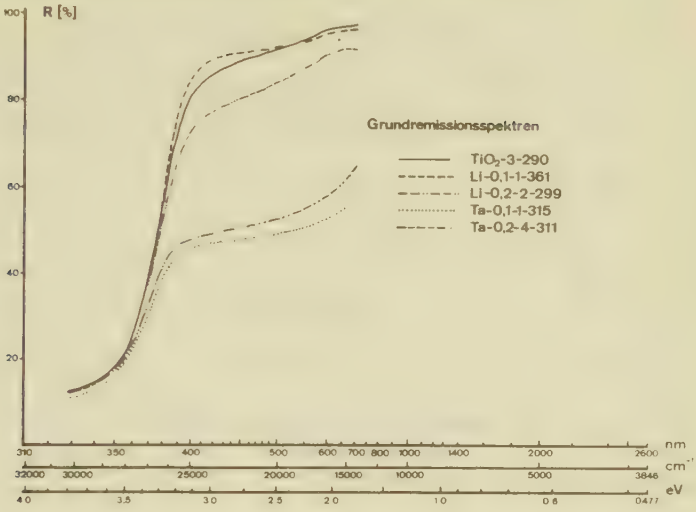


Abbildung 17

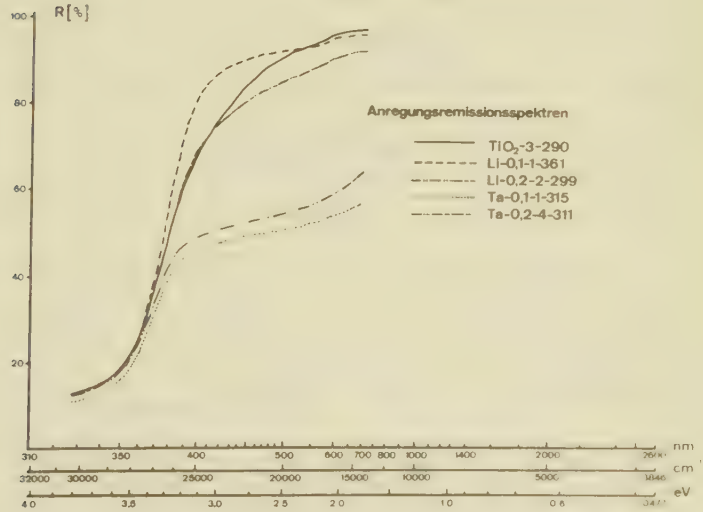


Abbildung 18

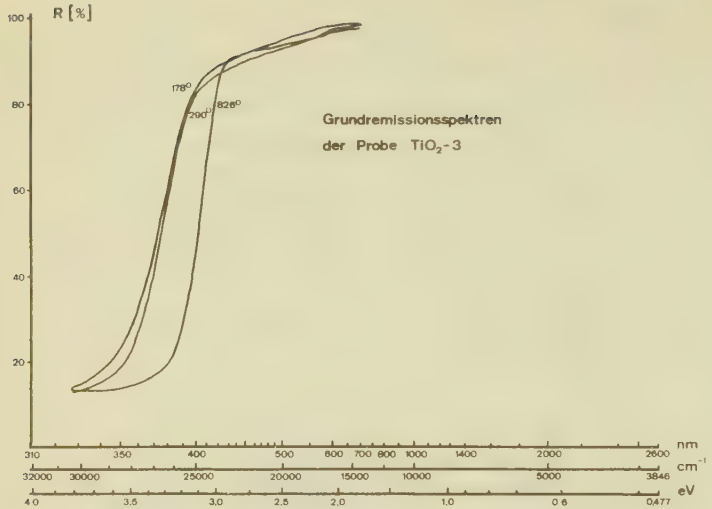


Abbildung 19

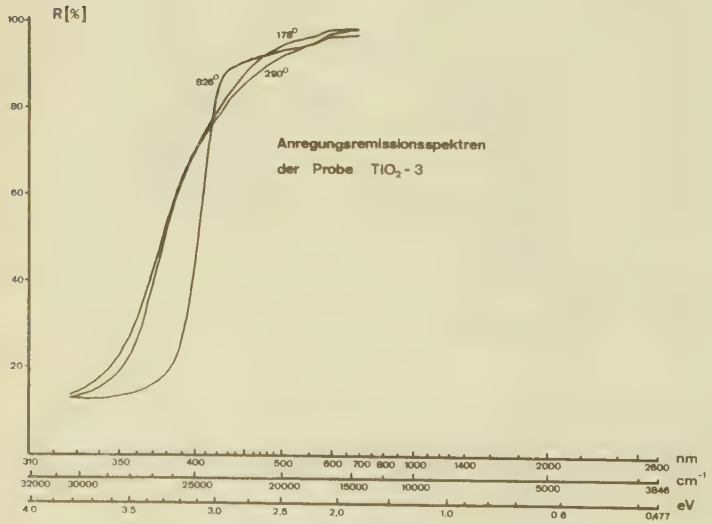


Abbildung 2o

4.2 Photochemische Bildung von Titanperoxid

Die photochemische Bildung von Titanperoxid bei Bestrahlung geeigneter TiO_2-Präparate mit UV-Licht, die im Absorptionsspektrum des TiO_2 eine Verstärkung der Absorption im langwelligen Teil der Absorptionskante bei etwa 390-415 nm bewirkt, wurde eingehend von KÜHNHOLD (11) untersucht. Als Maß für die gebildete Peroxidmenge wurde hierbei die Differenz zwischen Grund- und Anregungsremissionsspektrum in Prozent Absorption definiert, wobei die Aufnahme der Remissionsspektren gegen eine unbelichtete TiO_2-Vergleichsprobe erfolgte.

Auch für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Präparate wurde die Bildung von Titanperoxid als eine durch Einwirkung von UV-Strahlung bewirkte Veränderung (photochemische Reaktion) des durch die Vorerhitzungstemperatur und die Dotierung gegebenen Oberflächenzustandes der Proben untersucht. Die Aufnahme der Grund- und Anregungsremissionsspektren erfolgte gegen MgO als nicht absorbierenden Weißstandard. Die gebildete Peroxidmenge wird als Differenz ΔR_P zwischen den Werten R_∞ (s.S.71) für die im Grund- und Anregungsremissionsspektrum bei der gleichen Wellenlänge reflektierte Strahlung angegeben, wobei für R_∞ das Verhältnis $R_{Probe}/R_{Standard}$ ermittelt wird. Die aus den Remissionsspektren ermittelten maximalen Werte der Peroxidbildung sind für die Präparate der Probengruppe II in den Tabellen 27-29 und für die Präparate der Probengruppe I in den Tabellen 30-33 (s.S.80) zusammengestellt.

Tabelle 27 Photochemisch gebildetes Peroxid

TiO_2-3			Li-o,1-1		
Temp. (°C)	ΔR_p	λ (nm)	Temp. (°C)	ΔR_p	λ (nm)
2o	o,o34	39o	2o	o,o33	4oo
178	o,133	4oo	174	o,o29	4oo
225	-- +)	--	2o2	-- +)	--
419	o,o56	4oo	3o1	-- +)	--
826	o,ooo	--	361	o,o3o	4oo
			488	o,o1o	4oo

Tabelle 28 Photochemisch gebildetes Peroxid

Li-o,2-2			Ta-o,1-1		
Temp. (°C)	ΔR_p	λ (nm)	Temp. (°C)	ΔR_p	λ (nm)
2o	o,o16	4oo	2o	o,o18	4oo
1o3	o,o19	39o	132	o,o19	4oo
165	o,o15	41o	198	-- +)	--
234	-- +)	--	315	-- +)	--
299	-- +)	--	386	o,o37	4oo
388	o,oo8	4oo	499	o,o35	41o

+) Die Proben sind stark verfärbt; bei Belichtung erfolgt Aufhellung. Dies wird dadurch bewirkt, daß die Absorption der Probe nach der Belichtung vorwiegend auf das an der Oberfläche gebildete Peroxid zurückzuführen ist, dessen Absorptionskante gegenüber der des reinen TiO_2 zu längeren Wellen verschoben ist. Dadurch resultiert insgesamt gegenüber dem ursprünglichen, durch die Reduktion der Oberfläche bewirkten Einbruch der Absorptionskante des TiO_2 eine Abnahme der Gesamtabsorption.

Tabelle 29 Photochemisch gebildetes Peroxid

Ta-o,2-4		
Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)
2o	o,o23	4oo
194	o,o5o	4oo
224	-- +)	--
311	o,o38	39o
511	o,o32	4oo

4.3 Ausbleichwirkung von TiO_2 auf adsorbiertes Chlorazol Sky Blue FF

Durch Untersuchungen verschiedener Autoren ist die photochemische Zerstörung an TiO_2 adsorbierter organischer Farbstoffe bekannt (s.S.8), die weitgehend als durch die Oberflächenstruktur des Adsorbens TiO_2 bedingt gedeutet wird. Um neben der photochemischen Bildung von Titanperoxid eine weitere Aussagemöglichkeit über die durch die Beschaffenheit der Oberfläche der untersuchten Präparate bedingte photochemische Wirksamkeit der Anatasphase des TiO_2 zu erhalten, wurde nach einer bei GOODEVE und KITCHENER (5) angegebenen, für den hier vorliegenden Fall modifizierten Arbeitsvorschrift sowohl auf reines TiO_2 als auch auf dotierte TiO_2-Präparate verschiedener Vorerhitzungstemperaturen eine Schicht des organischen Azofarbstoffes Chlorazol Sky Blue FF (Chicagoblau 6 B; Colour-Index Nr. 518) aufgebracht und das Grund- und Anregungsremissionsspektrum (nach 5 Min.

Belichtung mit UV) der einzelnen Proben gegen MgO als Weißstandard aufgenommen. Als Maß für das photochemisch bedingte Ausbleichen des vom TiO_2 adsorbierten Farbstoffs wird wiederum die Differenz zwischen den Werten R_∞ (ΔR_A, s. S.75) für die im Grund- und Anregungsremissionsspektrum bei der gleichen Wellenlänge reflektierte Strahlung angegeben. Der Auswertung wird die Absorptionsbande des Farbstoffs bei 560-600 nm zugrundegelegt. Eingehende Vorversuche hatten die Reproduzierbarkeit der Werte für ΔR_A auch bei einer durch die Präparation bedingten, schwankenden Gesamtabsorption der Proben ergeben. Das Ausreichen einer Einwirkzeit der UV-Strahlung von 5 Minuten zur Erzielung eines fast vollständigen Ausbleichens des Farbstoffs konnte sichergestellt werden.

500 mg des Kornanteils 33-68 μ der entsprechend vorerhitzten TiO_2-Proben wurden in Wasser unter Zusatz einer 0,25 %ig. wässrigen Lösung des Farbstoffs 3 Minuten zum Sieden erhitzt; anschließend wurden 0,5 ml einer 12,2 %ig. wässrigen $BaCl_2$-Lösung zugefügt, wobei das Aufziehen des Farbstoffs auf die Probe erfolgte. Die Suspension wurde unter Rühren abgekühlt, abgenutscht und im Vakuumexsiccator über $CaCl_2$ getrocknet. Die hierbei erreichten H_2O-Gehalte stimmten weitgehend mit denen der Ausgangsproben überein.

In der Abbildung 21 sind als typisches Beispiel die Grund- und Anregungsremissionsspektren der Probe Li-0,2-2-20 wiedergegeben. Die aus den Remissionsspektren ermittelten maximalen ΔR_A-Werte des Ausbleichens von Chlorazol Sky Blue FF sind für die Präparate der Probengruppe I zusammen mit den

ΔR_p-Werten für das photochemisch gebildete Peroxid (s.S.75) in den Tabellen 30-33 zusammengestellt. Die aus den Tabellen ersichtlichen Schwankungen der Wellenlängen, bei denen die maximalen Werte für ΔR_A ermittelt wurden, sind auf die relativ große Breite der im Gebiet geringster Dispersion des Spektrums liegenden Absorptionsbande des Farbstoffs zurückzuführen.

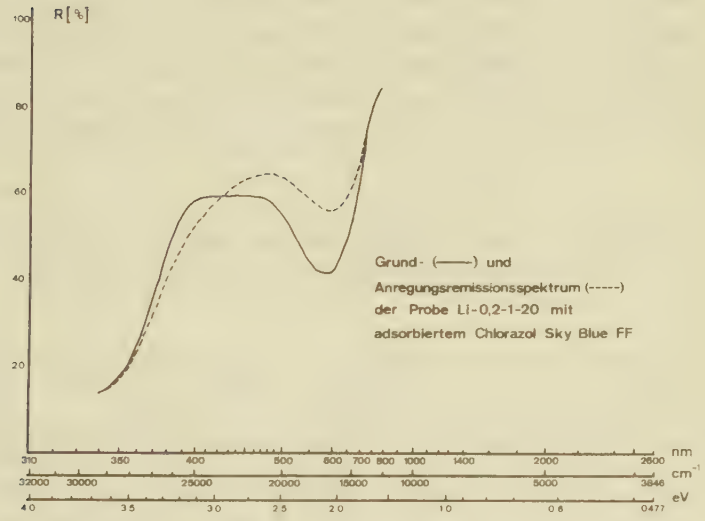


Abbildung 21

Tabelle 3o Photochemisch gebildetes Peroxid und Ausbleichwirkung der Probe TiO_2-1 auf Chlorazol Sky Blue FF

Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)	ΔR_A	λ (nm)	Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)	ΔR_A	λ (nm)
131	o,116	4oo	o,156	6oo	5o7	o,o4o	41o	o,163	58o
142	o,o88	4oo	o,16o	56o	56o	o,ooo	--	o,114	58o
179	o,o96	4oo	o,158	58o	577	o,ooo	--	o,o97	58o
188	o,o77	4oo	o,165	6oo	589	o,ooo	--	o,o81	58o
2oo	o,148	4oo	o,174	6oo	6o3	o,ooo	--	o,o79	58o
215	o,o9o	4oo	o,163	6oo	7o3	o,ooo	--	o,o64	6oo
241	o,o97	4oo	o,158	6oo	751	o,ooo	--	o,o57	56o
3o1	o,1o5	41o	o,148	6oo	894	o,ooo	--	o,o4o	58o
411	o,148	41o	o,148	6oo	1o89	o,ooo	--	o,o12	58o
					1227	o,ooo	--	o,ooo	--

Tabelle 31 Photochemisch gebildetes Peroxid und Ausbleichwirkung der Probe Ta-o,o2-1 auf Chlorazol Sky Blue FF

Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)	ΔR_A	λ (nm)	Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)	ΔR_A	λ (nm)
17o	o,1o7	4oo	o,122	6oo	592	o,o25	41o	o,132	56o
181	o,153	4oo	o,173	6oo	632	o,o34	41o	o,1o2	58o
225	o,o43	39o	o,138	6oo	694	o,ooo	--	o,o78	6oo
242	o,o98	4oo	o,153	6oo	797	o,ooo	--	o,o56	6oo
3oo	o,1o1	4oo	o,142	58o	912	o,ooo	--	o,o33	6oo
317	o,o89	4oo	o,16o	56o	1o12	o,ooo	--	o,o47	6oo
425	o,o97	4oo	o,185	6oo	1o96	o,ooo	--	o,o14	58o
513	o,oo7	4oo	o,12[illegible]	58o	1266	o,ooo	--	o,o12	58o
572	o,o28	4oo	o,142	58o					

Tabelle 32 Photochemisch gebildetes Peroxid und Ausbleichwirkung der Probe Ta-o,2-3 auf Chlorazol Sky Blue FF

Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)	ΔR_A	λ (nm)	Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)	ΔR_A	λ (nm)
154	o,o2o	41o	o,o61	58o	615	o,o44	41o	o,1o3	56o
164	o,oo+)	--	o,o74	58o	633	o,ooo	--	o,1o1	58o
188	o,oo+)	--	o,o78	58o	652	o,ooo	--	o,o92	6oo
214	o,oo+)	--	o,o8o	58o	666	o,ooo	--	o,o77	6oo
226	o,oo+)	--	o,o75	6oo	7o3	o,ooo	--	o,o95	58o
245	o,oo+)	--	o,o66	6oo	81o	o,ooo	--	o,o48	6oo
318	o,o16	39o	o,128	6oo	916	o,ooo	--	o,o5o	6oo
385	o,o53	4oo	o,191	6oo	1oo2	o,ooo	--	o,o42	625
5o9	o,o6o	4oo	o,138	6oo	11o4	o,ooo	--	o,o18	6oo
568	o,o66	41o	o,128	56o	1281	o,ooo	--	o,o19	65o

Tabelle 33 Photochemisch gebildetes Peroxid und Ausbleichwirkung der Probe Li-o,2-1 auf Chlorazol Sky Blue FF

Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)	ΔR_A	λ (nm)	Temp. (°C)	ΔR_P	λ (nm)	ΔR_A	λ (nm)
2o	o,148	4oo	o,146	58o	549	o,141	4oo	o,15o	5oo
1o6	o,o57	4oo	o,1o2	6oo	58o	o,o83	4oo	o,133	5oo
156	o,119	4oo	o,168	6oo	613	o,1o2	4oo	o,145	5oo
196	o,o9o	39o	o,177	6oo	642	o,1o3	41o	o,132	5oo
2o5	o,117	4oo	o,15o	6oo	7o2	o,o62	41o	o,1oo	5oo
248	o,153	4oo	o,157	58o	8o7	o,ooo	--	o,o95	5oo
296	o,143	4oo	o,148	58o	898	o,ooo	--	o,o54	6oo
4o4	o,133	4oo	o,164	58o	1ooo	o,ooo	--	o,o24	5oo
497	o,16o	4oo	o,15o	58o					

+) Vgl. Anmerkung auf Seite 76

4.4 Zusammenstellung und Diskussion der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse der photochemischen Ausbleichwirkung der TiO_2-Präparate der Probengruppe I auf den adsorbierten organischen Farbstoff Chlorazol Sky Blue FF sind in Form der Maximalwerte für ΔR_A in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur in Abbildung 22 graphisch dargestellt. Eine exakte quantitative Angabe der Absolutwerte der Ausbleichwirkung ist aus den bereits erörterten Gründen (s.S.71) nicht möglich. Es läßt sich aber in jedem Fall die Änderung der photochemischen Wirksamkeit in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur erkennen. Die auftretenden, mehr oder weniger starken Schwankungen der Meßwerte zueinander sind vorwiegend auf das angewandte Auswerteverfahren zurückzuführen: der Maximalwert der Absorption kann wegen der Breite

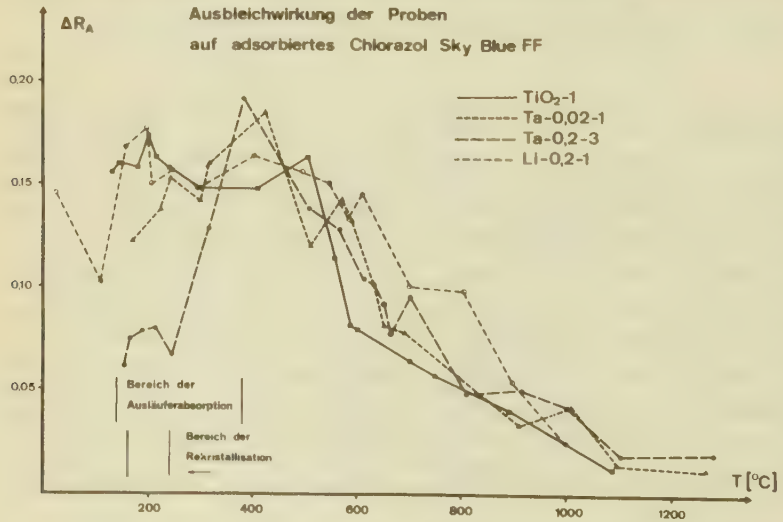


Abbildung 22

der Absorptionsbande des Farbstoffs und ihrer Lage im Bereich geringster Dispersion des Spektrums nur ungenau erfaßt werden.

Es wird deutlich, daß die photochemische Wirksamkeit des TiO_2 ihr Maximum in allen Proben im Temperaturbereich von etwa 400-500°C erreicht, d.h. im Gebiet der gut kristallisierten Anatasphase. Mit dem Übergang in die Rutilphase nimmt die Ausbleichwirkung stark ab, um im gut kristallisierten Rutil einen nahezu konstanten Minimalwert zu erreichen. Hierbei ist klar zu erkennen, daß in den Proben, für die im Zusammenhang mit den Dichteuntersuchungen eine verzögerte Ausbildung der Rutilphase beobachtet wurde (s.Abb. 10, S.49), auch die Ausbleichwirkung gegenüber dem adsorbierten Farbstoff erst bei höherer Temperatur abnimmt. Bereits von GOODEVE und KITCHENER (5) wurde beobachtet, daß neben dem Kristallisationszustand der Proben auch die Gegenwart von H_2O im TiO_2 für seine photochemische Wirksamkeit entscheidend ist. Dies läßt den Schluß zu, daß auch in den hier untersuchten Präparaten in erster Linie nicht allein der Kristallisationszustand der Proben (Anatas bzw. Rutil), sondern vielmehr die durch die Darstellung und die Vorerhitzung bewirkten Veränderungen der Oberflächenstruktur der Präparate für ihre photochemische Wirksamkeit maßgebend sind. Hierfür spricht auch das photochemische Verhalten gegenüber dem Farbstoff im Gebiet der thermischen Rekristallisation bei etwa 200°C, das zu der beobachteten Ausläuferabsorption der Proben (s. Abb.8, S.47) entgegengesetzt

verläuft; d.h. mit zunehmender Ausläuferabsorption nimmt die photochemische Wirksamkeit gegenüber dem adsorbierten organischen Farbstoff ab. Dieses Verhalten der Präparate läßt sich nur dann deuten, wenn sowohl die für die Ausläuferabsorption verantwortliche Oberflächenreduktion (Fehlstellen der Form $Ti^{4+}|O|^{x}Ti^{4+}$ im Sauerstoffionen-Teilgitter) und der dadurch gegebene Oberflächenzustand der Präparate als auch eine mögliche Veränderung dieses Oberflächenzustandes in Abhängigkeit von der Dotierung und der Vorerhitzungstemperatur berücksichtigt werden. Gleichzeitig muß die Beteiligung des Sauerstoffs sowohl aus dem TiO_2-Gitter als auch aus der Gasphase an der photochemischen Reaktion in die Überlegungen einbezogen werden.

Der mögliche Reaktionsablauf soll zunächst für den Bereich der Anatasphase der Probe TiO_2-1 diskutiert werden. Wie aus Abbildung 8 (s.S.47) hervorgeht, zeigt diese Probe praktisch keine Ausläuferabsorption. Es wird daher ein auch in Oberflächenbereichen ungestörtes Sauerstoffionen-Teilgitter vorliegen. Bei Absorption des organischen Farbstoffs an die Probe beträgt der Sauerstoffpartialdruck zwischen TiO_2-Oberfläche und adsorbiertem Farbstoff auf Grund der vollständigen Umhüllung der Einzelteilchen (Kristallitagglomerate) $p_{O_2} = 0$. In der Abbildung 23 ist dieser Zustand im Teilbild a in rein schematischer Darstellung wiedergegeben. Durch Einwirkung von UV-Strahlung werden aus [illegible] Störelektronen erzeugt, die bei dem herrschenden Sauerstoffpartialdruck

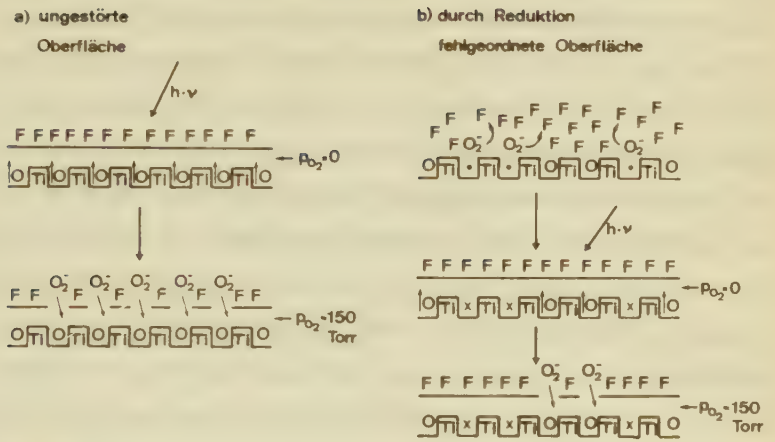


Abbildung 23

($p_{O_2} = 0$) in Gegenwart des als Reduktionsmittel wirkenden adsorbierten Farbstoffs zunächst zur Abspaltung von Sauerstoff aus Oberflächenbereichen des TiO_2-Gitters führen. Dieser primäre Reaktionsschritt kann auf Grund der Untersuchungen von KÜHNHOLD (11) an hydrolytisch dargestellten, zur photochemischen Bildung von Peroxid befähigten TiO_2-Präparaten, nach denen bei $p_{O_2} \leq 4$ Torr sprunghaft Photolyse von Sauerstoff aus dem TiO_2-Gitter einsetzt, als sicher angenommen werden. Der abgespaltene Sauerstoff führt zu einer teilweisen, oxydativen Zerstörung des adsorbierten Farbstoffs, wodurch die Oberfläche in entsprechendem Maß

freigelegt wird und der Sauerstoffpartialdruck auf $p_{O_2} \approx$ 150 Torr (Luft) ansteigt. Im weiteren Reaktionsverlauf wird an die vom Farbstoff nicht mehr bedeckten Bereiche der TiO_2-Oberfläche unter Einwirkung der photochemisch erzeugten Elektronen Sauerstoff aus der Gasphase adsorbiert (Abb. 23, a), der zur weiteren Zerstörung des Farbstoffs und schließlich zum vollständigen Ausbleichen führt.
Von den Präparaten der Probengruppe I weist, wie aus Abbildung 8 (s.S.47) hervorgeht, die Probe Ta-o,2-3 eine relativ starke Ausläuferabsorption auf. Im Temperaturbereich der thermischen Rekristallisation muß daher mit einer entsprechend starken, nichtstöchiometrischen Fehlordnung von Oberflächenbereichen des TiO_2 gerechnet werden. Die hierdurch erzeugten, neutralen Fehlstellen des Sauerstoffionen-Teilgitters ("Farbzentren"), die nach ESR-Untersuchungen (18) bereits bei Zimmertemperatur nach $Ti^{4+}|O|^{x}Ti^{4+} \rightleftharpoons Ti^{4+}|O|^{\cdot}Ti^{4+} + e'$ zumindest einfach ionisiert sind, führen schon ohne Einwirkung von UV-Strahlung zu einer Adsorption von Sauerstoff als O_2^- aus der Gasphase ("Dunkeladsorption", 18,26). Zu einer Ausheilung der Fehlstellen durch den chemisorbierten Sauerstoff kommt es jedoch in diesem Bereich der Vorerhitzungstemperatur noch nicht. An der Probenoberfläche liegen daher folgende, in Abbildung 23, b schematisch dargestellte Verhältnisse vor: beim Aufziehen des Farbstoffs auf die in der wässrigen Farbstofflösung dispergierte Probe erfolgt durch die an der Präparateoberfläche adsorbierten O_2^- bereits eine oxydative Zerstörung eines

Teils des in Lösung im Überschuß vorhandenen Farbstoffs, der dadurch auf eine vom chemisorbierten Sauerstoff befreite, durch Reduktion fehlgeordnete TiO_2-Oberfläche aufgebracht wird. Der p_{O_2} zwischen TiO_2-Oberfläche und adsorbiertem Farbstoff beträgt auch hier vor der Belichtung wieder Null. Bei Einwirkung von UV-Strahlung werden bei dem herrschenden p_{O_2} wieder Teilbereiche des Farbstoffs oxydativ durch Abgabe von Sauerstoff aus der TiO_2-Oberfläche zerstört. Dies kann jetzt aber nur in dem Maße erfolgen, wie das Sauerstoffionen-Teilgitter in der TiO_2-Oberfläche noch besetzt ist. Mit zunehmender Reduktion der Oberfläche wird also von dem adsorbierten Farbstoff immer weniger zerstört, d.h. die für eine Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase, die zu weiterer Zerstörung des Farbstoffs führen würde, erforderlichen, freigelegten Oberflächenbereiche ($p_{O_2} \geq 0$) werden in immer geringerem Maße gebildet. Im Grenzfall kann ein Ausbleichen des Farbstoffs in Präparaten, die eine vollständig reduzierte Oberfläche aufweisen, nicht erfolgen. Eine Oxydation des Farbstoffs durch Abgabe von Sauerstoff aus unteren Gitterbereichen bei vollständiger Reduktion der Oberfläche muß auf Grund der bei der Meßtemperatur ($+20^{\circ}C$) zu geringen Diffusion ausgeschlossen werden. Eine Zunahme der Ausbleichwirkung derart durch Reduktion der Oberfläche fehlgeordneter TiO_2-Präparate gegenüber Chlorazol Sky Blue FF kann erst mit steigender Vorerhitzungstemperatur der Präparate und der damit verbundenen Ausheilung der Fehlstellen im Sauerstoffionen-Teilgitter (Verminderung

des Sauerstoffdefizits in Oberflächenbereichen der Proben) durch den auf Grund der Dunkeladsorption chemisorbierten Sauerstoff erfolgen. In diesem Fall kann die bei der Anfangsbedingung $p_{O_2} = 0$ erforderliche Primärreaktion der oxydativen Zerstörung von Teilbereichen des adsorbierten Farbstoffs durch Abgabe von Sauerstoff aus der TiO_2-Oberfläche wieder erfolgen, die Bedingungen für eine weitere oxydative Zerstörung des Farbstoffs durch Chemisorption von Sauerstoff aus der Gasphase sind damit wieder gegeben.

Der Einbau des Fremdkations in das TiO_2-Wirtsgitter in den mit Ta^{5+} dotierten Präparaten kann, wie bereits im Zusammenhang mit der Oberflächenstruktur der Proben diskutiert wurde (s.S.64), auch in Oberflächenbereichen ausgeschlossen werden. Damit wird deutlich, daß die photochemische Ausbleichwirkung dieser Präparate nicht von der Dotierung mit Ta^{5+} abhängig ist. Das beobachtete unterschiedliche photochemische Verhalten mit Ta^{5+} in verschiedenen Konzentrationen dotierter Präparate (Abb. 22, S.82) ist lediglich auf den durch die Präparation bedingten Oberflächenzustand, d.h. eine unterschiedlich starke Reduktion der Oberfläche durch den Alkohol aus der Darstellung zurückzuführen (Abb. 8, S.47).

Die Probe Li-o,2-1 (Abb. 8) zeigt eine nur geringe Ausläuferabsorption. Eine Reduktion der Oberfläche sollte daher ebenfalls nur in geringem Maße zu erwarten sein. Da aber die Dotierung mit Li^+ (s.S.63) zu einem Einbau des Fremdkations in Oberflächenbereiche des TiO_2-Wirtsgitters führt,

muß hierbei nach $Li_2O \rightleftharpoons 2\,Li|Ti|''' + 3|O|^{\cdot\cdot} + 2\,TiO_2$ mit einer bei steigender Vorerhitzungstemperatur zunehmenden Konzentration an relativ zum Gitter positiv geladenen Sauerstoffleerstellen gerechnet werden. Diese Leerstellen sollten in Bezug auf die photochemische Reaktion des TiO_2 mit dem adsorbierten Farbstoff die gleiche Wirkung haben, wie sie für die durch Reduktion der Oberfläche erzeugten Fehlstellen diskutiert wurde. Wie die Abbildung 22 (s.S.82) zeigt, ist aber von der Temperatur der thermischen Rekristallisation an eine nur langsame Abnahme der Ausbleichwirkung für die einzelnen Temperstufen zu beobachten. Das unmittelbar nach der Rekristallisation auftretende Minimum in der ΔR_A-Kurve ist auf die leichte Reduktion der Oberfläche (geringe Ausläuferabsorption) zurückzuführen. Der Kurvenverlauf, der sich deutlich von dem der übrigen Proben unterscheidet, deutet darauf hin, daß der Einbau des Fremdkations unter Erzeugung einer äquivalenten Zahl von Sauerstoffleerstellen im Gebiet der Anatasphase offensichtlich nur langsam erfolgt und dadurch zu der ebenfalls langsamen Abnahme der Ausbleichwirkung führt. Damit gewinnt der bereits diskutierte Versuch, den Ablauf der Festkörperreaktion zwischen TiO_2 und Li^+ über ein im Bereich der thermischen Rekristallisation vorliegendes System von 2 Phasen (möglicherweise $LiOH \cdot H_2O$ an der TiO_2-Oberfläche) zu deuten (s.S. 53), an Bedeutung. Nimmt man eine solche Zweiphasigkeit sowie einen nur langsamen Einbau in das Wirtsgitter auch im Bereich innerer Grenzflächen an, wie sie für die vorliegende

Probe diskutiert wurden, dann wird deutlich, daß eine Ausbleichwirkung auf Grund der bereits diskutierten, verzögerten Ausbildung der Rutilphase bis zu höheren Vorerhitzungstemperaturen erhalten bleibt. Da die Ausbleichwirkung des TiO_2 erst bei hohen Vorerhitzungstemperaturen durch Übergang in die Rutilphase nahezu vollständig abnimmt, wird das Auftreten der photochemischen Reaktion auch für die mit Ta^{5+} dotierten Proben bis zu Temperaturen von etwa 750-800°C verständlich. Auch hier wurde eine, schwächer als in der Probe Li-0,2-1 ausgeprägte, Verzögerung in der Ausbildung der Rutilphase beobachtet.

Auf Grund des sich aus der Diskussion der Meßwerte ergebenden Reaktionsablaufes der photochemischen Ausbleichwirkung kann zusätzlich der Schluß gezogen werden, daß eine Bildung von Titanperoxid bei Belichtung der mit dem Farbstoff bedeckten Präparate für den Fall stark reduzierter Proben nicht oder nur in sehr geringem Ausmaß anzunehmen ist. Aus den Untersuchungen von KÜHNHOLD (11) geht eindeutig hervor, daß der für die Peroxidbildung erforderliche Sauerstoff durch Chemisorption aus der Gasphase aufgenommen wird. Diese Anlagerung ist aber, wie im vorangegangenen erläutert wurde, mit zunehmender Reduktion der Oberfläche in immer geringerem Maße möglich, da die Farbstoffschicht auf der Oberfläche nicht mehr durch Oxydation zerstört werden kann. Eine Prüfung dieser Schlußfolgerung an Hand der Untersuchungsergebnisse war jedoch für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Präparate nicht möglich, da kurzwelliger

Bereich der Absorptionsbande des verwendeten Farbstoffs und Absorptionskante des gebildeten Titanperoxids sich überlagern, so daß eine Trennung beider Effekte nicht möglich war.

Die aus den Remissionsspektren der Probengruppen I und II im Spektralbereich 390-415 nm ermittelten Maximalwerte ΔR_p der photochemischen Bildung von Titanperoxid bei Einstrahlung in den kurzwelligen Teil der Absorptionskante des TiO_2 ($\lambda \approx 365$ nm) sind in den Abbildungen 24 und 25 graphisch dargestellt. Die in den einzelnen Kurven eng-punktiert gezeichneten Teilstücke entsprechen den Bereichen der Vorerhitzungstemperaturen, bei denen in den Remissionsspektren eine z.T. erhebliche Ausläuferabsorption im langwelligen Teil der

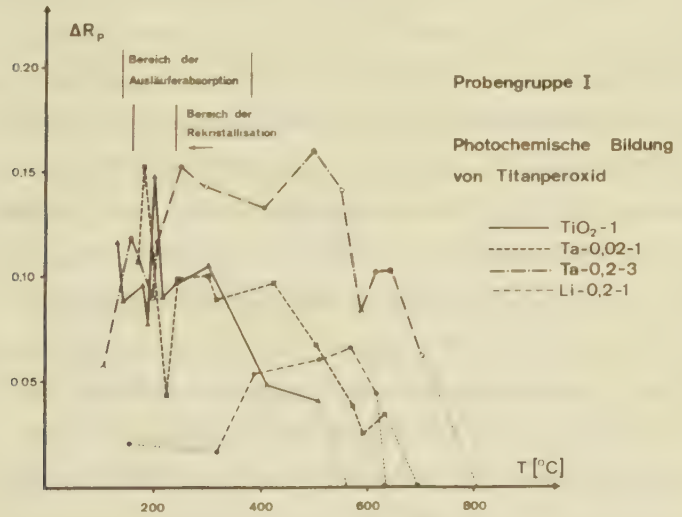


Abbildung 24

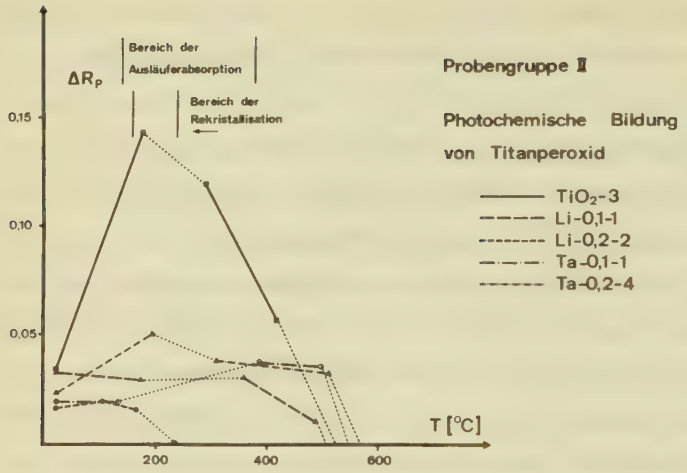


Abbildung 25

Absorptionskante des TiO_2 auf Grund der durch Reduktion von Oberflächenbereichen bewirkten Fehlordnung des Sauerstoffionen-Teilgitters beobachtet wird. Bei Belichtung der stark verfärbten Proben tritt Aufhellung ein. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch das an der Oberfläche gebildete Peroxid eine Abschirmung der als Folge der Fehlordnung absorbierenden Oberflächenbereiche gegenüber der anregenden Strahlung erfolgt. Die Absorption der Probe ist daher in der Hauptsache auf die Absorptionskante der gebildeten peroxidischen Oberflächenverbindung zurückzuführen, die gegenüber der Kante des reinen TiO_2 zu längeren Wellen verschoben ist, im langwelligen Teil aber eine

geringere Absorption aufweist, als sie beim Einbruch der Absorptionskante des TiO_2 durch Reduktion auftritt. Daher resultiert insgesamt eine Abnahme der Absorption der Proben.

Aus den Ergebnissen geht deutlich das völlig unterschiedliche Verhalten der Präparate der beiden Probengruppen in Bezug auf die photochemische Peroxidbildung hervor. In der Gruppe I zeigen das reine TiO_2 sowie die mit Li^+ dotierte Probe starke Peroxidbildung, während in der Konzentration zunehmende Dotierung mit Ta^{5+} zu einer Abnahme der Peroxidbildung führt, die in der Probe Ta-o,2-3 praktisch erst nach Abklingen der Ausläuferabsorption einsetzt. Während die Peroxidbildung im reinen TiO_2 in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von KÜHNHOLD (11) bei einer Vorerhitzungstemperatur von etwa 450°C abbricht, bleibt sie in den dotierten Präparaten bis zu höheren Temperaturen erhalten. Von den Präparaten der Probengruppe II zeigt nur das reine TiO_2 (TiO_2-3) ein dem TiO_2-1 analoges Verhalten sowohl in der Menge des gebildeten Peroxids als auch im Abbruch der Peroxidbildung bei etwa 450°C. Völlig anders ist jedoch das Verhalten der dotierten Präparate der Gruppe II im Vergleich zu denen der Probengruppe I: es ist nur eine sehr geringe photochemische Bildung von Peroxid zu beobachten, die für die Probe Li-o,2-2 bereits bei etwa 200°C, für die übrigen Proben bei etwa 500-550°C abbricht. Interessant ist für die Probengruppe I ein Vergleich der Abbildung 24 mit der Abbildung 22 (s.S.82), die die Ausbleichwirkung der

Proben gegenüber Chlorazol Sky Blue FF zeigt. Es ist ein praktisch gleichartiger Verlauf der photochemischen Peroxidbildung und der photochemischen Reaktion mit dem adsorbierten Farbstoff zu erkennen. Da die photochemische Ausbleichwirkung der Proben im Zusammenhang mit der Ausläuferabsorption, d.h. der Reduktion von Oberflächenbereichen der TiO_2-Präparate diskutiert wurde, erscheint es zweckmäßig, in die Diskussion der photochemischen Peroxidbildung außer der Oberflächenstruktur der Präparate und ihrer Veränderung durch Dotierung mit Li^+ bzw. Ta^{5+} ebenfalls auch die Ausläuferabsorption einzubeziehen. Es soll versucht werden, die Untersuchungsergebnisse auf der Grundlage neuerer Untersuchungen von STONE (9) über die möglichen Reaktionsmechanismen photochemisch aus dem TiO_2-Grundgitter erzeugter Elektronen an der TiO_2-Oberfläche zu interpretieren und Rückschlüsse auf die zur Bildung des Titanperoxids führenden Reaktionen zu ziehen. Die von STONE durch Untersuchungen an Rutil gewonnenen, in Übereinstimmung mit Ergebnissen von KENNEDY, RITCHIE und MACKENZIE (8) stehenden Vorstellungen sollten aus bereits mehrfach angeführten Gründen auch auf Oberflächenbereiche der Anatasphase des TiO_2 zu übertragen sein.

Es erscheint daher zweckmäßig, zunächst die Verhältnisse zu diskutieren, die in einem reinen TiO_2 bei vollständig ungestörter Oberfläche vorliegen. Auf Grund der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse muß angenommen werden, daß der Oberflächenzustand eines solchen Präparates

in erster Linie durch die als Folge der Aufspaltung von H_2O-Molekeln gebildeten und an der Oberfläche adsorbierten OH^--Gruppen (Primärwasser) sowie die von der Vorerhitzungstemperatur abhängige Menge des in 2. und höherer Sphäre adsorbierten Sekundärwassers charakterisiert ist.

Die Einwirkung von UV-Strahlung führt nach STONE (9) über einen Exciton-Zustand zur Bildung eines Elektron-Defektelektron-Paares, die im Grenzfall einer Unmöglichkeit weiterer Reaktionen die reversible Photodesorption von Sauerstoff aus dem TiO_2-Grundgitter bewirkt. Dieser, der Reaktion an ZnO bei UV-Einwirkung (9) analoge Vorgang entspricht den Beobachtungen von KÜHNHOLD (11) an TiO_2-Präparaten, nach denen bei UV-Einstrahlung bei $p_{O_2} \leq 4$ Torr sprunghaft Photolyse von O_2 aus dem TiO_2-Gitter einsetzt. Bei einem $p_{O_2} \approx 150$ Torr (Luft) und in Gegenwart von adsorbierten OH^--Gruppen können unter Einwirkung von UV-Strahlung folgende Reaktionen an der TiO_2-Oberfläche ablaufen (9):

$$TiO_2 \xrightarrow{h\cdot\nu} e' + |e|^{\cdot} \qquad (a)$$

$$OH^{-(\sigma)} + |e|^{\cdot} \longrightarrow OH^{(\sigma)} \qquad (b)$$

$$O_{2(g)} + e' \longrightarrow O_2^{-(\sigma)} \qquad (c)$$

$$O_2^{-(\sigma)} + OH^{(\sigma)} \longrightarrow HO_2^{(\sigma)} + O^{-(\sigma)} \qquad (d)$$

Gleichzeitig sind bei Erzeugung eines weiteren Elektron-Defektelektron-Paares folgende Reaktionen möglich:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\cdot\nu} e' + |e|^{\cdot} \qquad (a)$$

$$HO_2^{(\sigma)} + e' \longrightarrow HO_2^{-(\sigma)} \qquad (e)$$

$$OH^{-(\sigma)} + |e|^{\cdot} \longrightarrow OH^{(\sigma)} \qquad (b)$$

$$O^{-(\sigma)} + OH^{(\sigma)} \longrightarrow HO_2^{-(\sigma)} \qquad (f)$$

Die Gesamtreaktion, die an der ungestörten Oberfläche eines reinen TiO_2-Präparates bei UV-Einwirkung abläuft, kann also formal nach

$$O_{2(g)} + 2\ OH^{-(\sigma)} \xrightarrow{h\cdot\nu} 2\ HO_2^{-(\sigma)} \qquad (g)$$

wiedergegeben werden. Alle in den folgenden Ausführungen erwähnten Teilreaktionen beziehen sich auf das angeführte Reaktionsschema.

Das nach den Gleichungen (e) und (f) gebildete $HO_2^{-(\sigma)}$ ist als Ausgangsspezies für den gefärbten, peroxidischen Oberflächenkomplex anzunehmen, für den auf Grund aller bisherigen Untersuchungsergebnisse (11,13) eine der Monoperoxo-titansäure ($H_4[TiO_3 \cdot O_2 \cdot aq]$ nach JAHR (53)) ähnliche Verbindung wahrscheinlich ist. Da die beobachtete Gelbfärbung der Proben bei UV-Einstrahlung nur in Gegenwart von H_2O (Sekundärwasser) auftritt, wobei nach Untersuchungen von KÜHNHOLD (11) vollständige Reversibilität der Reaktion beim Abpumpen des H_2O von der Oberfläche und bei Wiederbewässerung besteht, wird auf die Bildung einer Komplexverbindung unter Beteiligung des H_2O an der TiO_2-Oberfläche geschlossen. Aus der Literatur (52) ist bekannt, daß peroxidische Verbindungen sich in einer durch einen Charge-transfer-Prozeß,

d.h. einen Übergang Ligand-Zentralatom bewirkten Absorption bemerkbar machen. Dies steht in Übereinstimmung mit der tatsächlich bei Bildung des Titanperoxids beobachteten Absorptionskante, die gegenüber der Kante des reinen TiO_2 zu längeren Wellen verschoben ist. Das Auftreten dieser Absorptionskante geht auch aus der mit steigender Konzentration an Peroxid beobachteten Verschiebung des Maximums der Absorption zu längeren Wellen bei Ermittlung aus Differenzmessungen gegen unbelichtete TiO_2-Vergleichsproben ("Pseudobande") hervor. Über die Stöchiometrie der Bildung des gefärbten, peroxidischen Oberflächenkomplexes kann nach den bisher bekannten Untersuchungsergebnissen nichts ausgesagt werden, so daß sich die Reaktion lediglich formal etwa nach

$$TiO_2 + HO_2^{-(\sigma)} + x\ H_2O \longrightarrow H_4[TiO_3 \cdot O_2 \cdot aq]$$

beschreiben läßt. Für die weitere Diskussion des Ablaufes der photochemischen Reaktion an den untersuchten Präparaten wird daher die Annahme zugrundegelegt, daß die photochemisch gebildete Peroxidmenge unmittelbar von der nach (e) bzw. (f) gebildeten $HO_2^{-(\sigma)}$-Menge abhängt, so daß dem Ablauf der Reaktionsteilschritte (b) bis (d), als Voraussetzung für die Reaktionen (e) und (f), besondere Bedeutung zukommt.

Ein gegenüber dem bisher diskutierten veränderter Reaktionsablauf auch in reinem TiO_2 muß dann angenommen werden, wenn die Oberfläche des Präparates nicht mehr als ungestört

anzusehen ist. Dieser Fall liegt in den durch Reduktion an der Oberfläche nichtstöchiometrisch fehlgeordneten Proben vor. Die hierbei entstehenden Farbzentren sind bei Raumtemperatur nach $Ti^{4+}|O|^{x}Ti^{4+} \rightleftharpoons Ti^{4+}|O|^{\cdot}Ti^{4+} + e'$ ionisiert. In Abhängigkeit vom Reduktionsgrad der Oberfläche chemisorbiert die Probe daher bereits ohne UV-Einwirkung Sauerstoff aus der Gasphase als $O_2^{-(\sigma)}$ in variabler Konzentration. Bei UV-Einstrahlung sind damit zusätzlich zu den Reaktionen (b) bis (d) auch folgende Reaktionen möglich:

$$O_2^- + |e|^{\cdot} \longrightarrow O_{2(g)} \qquad (h)$$

$$O_{2(g)} + e' \longrightarrow O_2^- \qquad (c).$$

In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von STONE (9), der bei UV-Einstrahlung eine irreversible Adsorption von O_2 aus der Gasphase beobachtete, macht sich diese Reaktionsfolge von Desorption und Adsorption nach außen nicht zusätzlich bemerkbar; bezogen auf die Gesamtreaktion nach Gleichung (g) bedeutet sie jedoch einen Entzug der für den Reaktionsteilschritt (b) erforderlichen Defektelektronen. Die zur Bildung von $HO_2^{-(\sigma)}$ führenden Teilreaktionen (e) und (f) sind also auf der von der Konzentration an $|e|^{\cdot}$ abhängigen Reaktionsseite behindert: $HO_2^{-(\sigma)}$ wird in geringerem Maße gebildet und damit auch die entstehende Peroxidmenge in Abhängigkeit vom Reduktionsgrad der Oberfläche herabgesetzt.
Als weiterer, für den Reaktionsablauf wirksamer Parameter muß das Angebot an OH^--Gruppen an der Präparateoberfläche berücksichtigt werden. Mit zunehmender Konzentration von

adsorbierten OH^--Gruppen an der Probenoberfläche werden die zur Chemisorption von Sauerstoff als $O_2^{-(\sigma)}$ aus der Gasphase nach Gleichung (c) erforderlichen "Adsorptionsplätze" verringert. Im Grenzfall einer vollständig mit OH^--Gruppen besetzten Oberfläche würde dies einen Abbruch der photochemischen Reaktion durch Behinderung der von der Teilreaktion (c) abhängigen Seite der Gesamtreaktion bedeuten: eine Peroxidbildung könnte nicht stattfinden.

Der für den Fall des reinen TiO_2, sowohl bei ungestörter als auch bei durch Reduktion fehlgeordneter Oberfläche, diskutierte Ablauf der photochemischen Reaktion wird durch die für die reinen TiO_2-Präparate (TiO_2-1 und TiO_2-3) erhaltenen Meßergebnisse bestätigt. Die Probe TiO_2-3 zeigt, bedingt durch ein höheres Angebot an OH^--Gruppen an der Oberfläche (Abb.11, S.55) sowie eine stärkere Reduktion der Oberfläche, insgesamt eine etwas geringere Peroxidbildung als die Probe TiO_2-1. In Übereinstimmung mit der aus der auftretenden Ausläuferabsorption abzuleitenden Stärke der Reduktion der Oberfläche (Abb.9, S.48) steht auch die Tatsache, daß im Gebiet der thermischen Rekristallisation, also bei stärkster Reduktion, eine quantitative Aussage über die erheblich verringerte Peroxidbildung der Probe TiO_2-3 auf Grund der bereits diskutierten Abnahme der Gesamtabsorption bei Belichtung (s.S.92) nicht mehr zu treffen ist.

In der Probe TiO_2-1 ist die Peroxidbildung zwar bei stärkster Reduktion (225°C) ebenfalls stark verringert, kann aber noch erfaßt werden. Hieraus wird ersichtlich, daß für die

Probe TiO_2-1 im wesentlichen eine Behinderung auf der durch die Konzentration an Defektelektronen bedingten Seite der Gesamtreaktion vorliegt: durch die auf Grund der Fehlstellen im Sauerstoffionen-Teilgitter bewirkte hohe Konzentration an $O_2^{-(\sigma)}$ an der Oberfläche werden der Gesamtreaktion Defektelektronen nach Gleichung (h) entzogen. Für die Probe TiO_2-3 ist zusätzlich das höhere Angebot an OH^--Gruppen an der Oberfläche (Behinderung der nach Gleichung (c) bewirkten Chemisorption von Sauerstoff aus der Gasphase als $O_2^{-(\sigma)}$) für die stark ausgeprägte Verminderung der photochemischen Peroxidbildung verantwortlich.

Eine Veränderung der bisher als maßgebend für den Ablauf der photochemischen Reaktion diskutierten Verhältnisse an den Probenoberflächen kann bei einer Dotierung des TiO_2 mit Ta^{5+}, wie bereits im Zusammenhang mit der Oberflächenstruktur der Präparate erörtert wurde (s.S.64), nicht erwartet werden: ein Einbau des Fremdkations in das TiO_2-Wirtsgitter wird erst bei Vorerhitzungstemperaturen $>1200^oC$ erfolgen. Neben einer durch die Oberflächenbedeckung mit Ta_2O_5 bewirkten, geringen Behinderung des Reaktionsteilschritts (c) werden in der Hauptsache die Reduktion der Oberfläche sowie das Angebot an OH^--Gruppen an der Oberfläche die Gesamtreaktion in Analogie zum reinen TiO_2 beeinflussen. Wie die Abbildungen 24 und 25 zeigen, werden diese Überlegungen durch die Meßergebnisse bestätigt. In der Probengruppe I erfolgt mit zunehmender Konzentration an Ta^{5+} eine Abnahme der gebildeten Peroxidmenge; dieser Effekt ist jedoch nicht auf den Gehalt

an Ta^{5+}, sondern auf die ebenfalls zunehmende Reduktion der Oberfläche durch den Alkohol aus der Darstellung (Abb.8, S. 47) zurückzuführen. Erst bei einem Ausheilen der hierdurch erzeugten Farbzentren bei höherer Temperatur durch chemisorbiertes $O_2^{-(\sigma)}$ erfolgt stärkere Peroxidbildung; dies wird besonders deutlich für die stärker reduzierte Probe Ta-o,2-3: die Behinderung der Teilreaktion (b) (Verbrauch von Defektelektronen durch $O_2^{-(\sigma)}$) wird aufgehoben. Die bis zu Vorerhitzungstemperaturen von etwa 6oo°C zu beobachtende Peroxidbildung ist auf eine Verzögerung in der Ausbildung der Rutilphase aus den bereits erörterten Gründen (s.S.54) zurückzuführen. In den Ta^{5+}-dotierten Präparaten der Probengruppe II wird eine wesentlich stärkere Reduktion der Oberfläche beobachtet. Hierdurch und durch ein zusätzliches, höheres Angebot an OH^--Gruppen an der Oberfläche erfolgt auf Grund der Behinderung der Teilreaktionen (b) und (c) eine nur geringe Peroxidbildung. Sie kann sich auch nach dem Ausheilen der durch Reduktion erzeugten Fehlordnung bei höheren Vorerhitzungstemperaturen auf Grund des immer noch hohen Angebotes an OH^--Gruppen nicht verstärken.

Bei einer Dotierung des reinen TiO_2 mit Li^+ muß dagegen neben der Oberflächenreduktion und dem OH^--Angebot auch der Einbau des Fremdkations in Oberflächenbereiche des TiO_2-Wirtsgitters berücksichtigt werden. Wie die Untersuchung der Ausbleichwirkung der Li^+-dotierten Probe gegenüber dem adsorbierten Farbstoff Chlorazol Sky Blue FF ergeben hat (s.S.89), kann ein Einbau in das TiO_2-Gitter bei niedriger

Vorerhitzungstemperatur zwar nur langsam und in geringem Umfang erfolgen, jedoch muß mit einer zumindest geringfügigen Bildung von Sauerstoffleerstellen nach $Li_2O \rightleftharpoons 2\,Li|Ti|''' + 3|O|^{\cdot\cdot} + 2\,TiO_2$ gerechnet werden. Zusätzlich zu den bisher diskutierten Möglichkeiten einer Behinderung von Teilschritten der photochemischen Gesamtreaktion ist damit eine Abnahme der Konzentration photochemisch nach Gleichung (a) erzeugter Elektronen auf Grund der Akzeptorwirkung der gegenüber dem Gitter zweifach positiv geladenen Fehlstellen nach $|O|^{\cdot\cdot} + e' \rightleftharpoons |O|^{\cdot}$ möglich. Es muß daher mit einer Überlagerung verschiedener Einflüsse auf die photochemische Reaktion gerechnet werden. Diese Überlegungen werden durch die Meßergebnisse (Abb. 24 und 25) bestätigt. In der Probengruppe I (Li-o,2-1) ist die Oberflächenreduktion sehr viel schwächer ausgeprägt als in den Präparaten der Probengruppe II. Auch das Angebot an OH^--Gruppen ist in der Probengruppe I wesentlich niedriger (s.S.28). Aus diesem Grunde zeigt die Probe Li-o,2-1 eine relativ starke Peroxidbildung, die nur bei 196°C, also bei stärkster Reduktion der Oberfläche, verringert ist. Mit steigender Vorerhitzungstemperatur erfolgt Zunahme der Peroxidbildung durch Ausheilen der Fehlstellen im Sauerstoffionen-Teilgitter, die Behinderung der Teilreaktion (b) wird dadurch verringert. Das beobachtete Minimum der Peroxidbildung bei etwa 4oo°C ist offensichtlich auf die als Folge der zunehmend besseren Kristallisation bewirkten Veränderungen und die dadurch bedingten Überlagerungen mehrerer Einflüsse

zurückzuführen. Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen (s.S.4o) erfolgt etwa in diesem Temperaturbereich die Trennung der Kristallitagglomerate in Einzelkristallite. Dadurch werden vorher im Bereich innerer Grenzflächen befindliche OH^--Gruppen für die photochemische Reaktion wirksam: eine Reaktion nach den Gleichungen (c) und (e) gebildeter $O_2^{-(\sigma)}$ bzw. $O^{-(\sigma)}$ mit nach (b) entstehendem $OH^{(\sigma)}$ wird jetzt möglich. Bei etwas tieferer Vorerhitzungstemperatur muß auf Grund der Untersuchungen der Ausbleichwirkung gegenüber adsorbiertem Chlorazol Sky Blue FF (Abb. 22, S.82) mit einer langsamen Zunahme der durch Einbau von Li^+ erzeugten $|O|^{\cdot\cdot}$ gerechnet werden. Das bedeutet eine zunächst durch die Akzeptorwirkung der $|O|^{\cdot\cdot}$ bedingte Verminderung der Konzentration an e' und damit eine Behinderung der Teilreaktionen (c) und (e). Mit zunehmender Vorerhitzungstemperatur ist ein Ausheilen der so gebildeten, ionisierten Farbzentren möglich; zusätzlich können die aus inneren Grenzflächen freiwerdenden OH^--Gruppen, wie beschrieben, wirksam werden. Es resultiert eine Zunahme der Peroxidbildung. Bei weiter steigender Vorerhitzungstemperatur erfolgt der aus den bereits erörterten Gründen (s.S.54) verzögerte Übergang in die Rutilphase und damit eine langsame Abnahme der gebildeten Peroxidmenge erst bei relativ hohen Temperaturen. Das Ausbleiben der photochemischen Reaktion im Bereich der Rutilphase ist dann wahrscheinlich auf die merkliche Verkleinerung der Präparateoberfläche sowie auf die damit zusammenhängende Verringerung insbesondere des Gehaltes an H_2O in

2. und höherer Sphäre (Sekundärwasser) zurückzuführen.

Anders sind die in den Li^+-dotierten Präparaten der Probengruppe II vorliegenden Verhältnisse zu deuten. Hier überwiegt, zusätzlich zu der Behinderung der Teilreaktion (b) auf Grund der stark ausgeprägten Oberflächenreduktion, das besonders hohe Angebot an OH^--Gruppen an der Oberfläche und die dadurch bewirkte Verhinderung der Teilreaktion (c). Da das OH^--Angebot bis zu hohen Temperaturen weitgehend erhalten bleibt (Abb.11, S.55), wird deutlich, daß eine Peroxidbildung, insbesondere in der Probe Li-o,2-2 auf Grund des sehr hohen OH^--Gehaltes, auch bei höheren Temperaturen nicht auftritt. Die in der Probe Li-o,1-1 etwas stärkere Peroxidbildung ist darauf zurückzuführen, daß in dieser Probe auf Grund der besonders großen Oberfläche (Abb.12, S.58) trotz des hohen OH^--Gehaltes immer noch freie "Adsorptionsplätze" zur Chemisorption von $O_2^{-(\sigma)}$ aus der Gasphase nach Gleichung (c) vorhanden sind.

Aus den ausführlich diskutierten Versuchsergebnissen geht eindeutig hervor, daß die photochemische Peroxidbildung reiner sowie mit Li^+ und Ta^{5+} dotierter TiO_2-Präparate, die über $HO_2^{-(\sigma)}$ als Ausgangsspezies des gefärbten, peroxidischen Oberflächenkomplexes verläuft, von der Oberflächenstruktur der Präparate abhängt. Als wirksame Parameter sind die Stärke der Reduktion der Oberfläche (Behinderung der Teilreaktion (b) durch chemisorbiertes $O_2^{-(\sigma)}$), das Angebot an OH^--Gruppen an der Oberfläche (Behinderung der Teilreaktion (c) durch Belegung der zur Chemisorption erforderlichen, freien

"Adsorptionsplätze") und der H_2O-Gehalt (Sekundärwasser) für die Bildung des gefärbten Oberflächenkomplexes anzunehmen. Die Bedeutung des Sekundärwassers allein für die Bildung des Oberflächenkomplexes wird auch durch die Untersuchungen von KÜHNHOLD (11) bestätigt. Die beobachtete, verstärkte Photosorption von Sauerstoff an ein weitgehend vom Sekundärwasser befreites Präparat (p_{O_2} zwischen 3o und 1o Torr) bei gleichzeitiger Abnahme der gebildeten Peroxidmenge macht deutlich, daß der für die photochemische Peroxidbildung diskutierte Reaktionsmechanismus zwar bis zur Ausgansspezies $HO_2^{-(\sigma)}$ verlaufen kann, die Komplexbildung selbst jedoch wegen des fehlenden H_2O verhindert wird.

Eine Deutung der Versuchsergebnisse auf der Grundlage der von KORSUNOVSKII (1o) diskutierten Photooxydation von H_2O zu Hydroperoxyradikalen an der TiO_2-Oberfläche erscheint für den vorliegenden Fall nicht sinnvoll. Nach Angaben des Autors lassen sich keine Aussagen zur Spezifikation der untersuchten Präparate machen. Damit entfällt die zur Deutung der Reaktion erforderliche Kenntnis der Präparateeigenschaften (Oberflächenzustand, Kristallisationsgrad, Verunreinigungen), die nach den vorliegenden Untersuchungen die photochemische Reaktion merklich beeinflussen. Eine Bildung von H_2O_2 an der TiO_2-Oberfläche wird von KORSUNOVSKII außerdem nur in Gegenwart organischer Reduktionsmittel (z.B. Farbstoffe) diskutiert. Der hierfür vorgeschlagene Reaktionsablauf unter Einschluß einer Energieübertragung über das

Farbstoffmolekül muß auf Grund der vorliegenden Untersuchungen der Ausbleichwirkung von TiO_2 gegenüber Chlorazol Sky Blue FF, die offensichtlich nicht als Energieübertragungsreaktion zu deuten ist, als wenig wahrscheinlich angesehen werden.

5 Zusammenfassung

Bei der Hydrolyse alkoholischer Lösungen von Titansäuretetraäthylester mit reinstem Wasser bei 2o°C entstehen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedlich "aktive", röntgenamorphe Hydrolyseprodukte der Form $TiO_2 \cdot aq$. Die thermische Rekristallisation (ca. 2oo°C) führt in diesen Präparaten, wie Untersuchungen der Dichte sowie die analytisch und IR-spektroskopisch ermittelten OH^-- und H_2O-Gehalte ergeben, zu einer unterschiedlichen Verteilung der als Fremdionen wirkenden und die Anatasphase stabilisierenden OH^--Gruppen (Restgruppen des Hydrolysevorganges) entweder bevorzugt an inneren Grenzflächen oder an der Oberfläche der entstehenden Teilchen (Kristallitagglomerate). Aus den Untersuchungen geht hervor, daß der Oberflächenzustand der Präparate bei bevorzugter Belegung innerer Grenzflächen mit OH^--Gruppen aus dem Hydrolysevorgang im wesentlichen nur durch die als Folge der Aufspaltung von H_2O-Molekeln gebildeten und freie Bindungen der TiO_2-Oberfläche absättigenden OH^--Gruppen (Primärwasser), sowie in 2. und höherer Sphäre adsorbiertes Wasser (Sekundärwasser) charakterisiert ist. Wahrscheinlich auf Grund der geringen Konzentration an OH^--Gruppen ist ihr IR-spektroskopischer Nachweis durch die Kombinationsschwingungsbande $\nu_{OH} + \delta_{Ti-OH}$ bei etwa 23oo nm nur in wenigen Fällen möglich. Die Bindung der OH^--Gruppen an die TiO_2-Oberfläche muß nach Untersuchungen im Hochvakuum (ca. $5 \cdot 1o^{-5}$ Torr) vorbehandelter Proben als sehr fest

angenommen werden. Der Zusammenhang zwischen H_2O-Gehalt und OH^--Gruppenbelegung deutet darauf hin, daß eine Adsorption von Sekundärwasser bevorzugt an OH^--Gruppen, möglicherweise unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, erfolgt. Entsprechend wird in den weniger aktiven Präparaten mit bevorzugter Belegung der Teilchenoberfläche mit OH^--Gruppen ein wesentlich größerer H_2O-Gehalt bis zu höheren Vorerhitzungstemperaturen beobachtet. Die Oberflächenstruktur der untersuchten Präparate wird außerdem in beträchtlichem Maße von der als Folge der Reduktion der Oberfläche durch den aus der Darstellung stammenden Alkohol erzeugten Fehlordnung im Sauerstoffionen-Teilgitter des TiO_2 beeinflußt. Die neutralen Leerstellen ("Farbzentren"), die bei Raumtemperatur nach $Ti^{4+}|O|^{x}Ti^{4+} \rightleftharpoons Ti^{4+}|O|^{\cdot}Ti^{4+} + e'$ ionisiert sind, führen zur Adsorption von Sauerstoff aus der Gasphase als $O_2^{-(\sigma)}$. Ein Ausheilen dieser Fehlstellen durch den chemisorbierten Sauerstoff erfolgt erst bei höheren Vorerhitzungstemperaturen. Eine Wechselwirkung von OH^--Gruppen mit den Fehlstellen kann nicht ausgeschlossen werden. Möglicherweise ist diese Reaktion für den besonders stark ausgeprägten OH^--Gehalt, der in den stark reduzierten Proben beobachtet wird, verantwortlich.

Die Dotierung des reinen TiO_2 mit Li^+ oder Ta^{5+} bewirkt nur im Fall des Li^+ eine Veränderung der Oberflächenstruktur durch den nach der thermischen Rekristallisation langsam einsetzenden Einbau des Fremdkations in das TiO_2-Wirtsgitter, nachdem zunächst ein zweiphasiges System an der Oberfläche

($TiO_2/LiOH \cdot H_2O$) wahrscheinlich ist. Ein Einbau von OH^--Gruppen in die hierbei nach $Li_2O \rightleftharpoons 2\,Li|Ti|''' + 3|O|'' + 2\,TiO_2$ erzeugten Fehlstellen unter Bildung von $OH|O|^{\cdot}$ kann auf Grund der Ergebnisse der OH^-- und H_2O-Bestimmungen nicht ausgeschlossen werden. Die Dotierung mit Ta^{5+} bleibt auf die Oberflächenstruktur praktisch ohne Einfluß, da ein Einbau des Fremdkations auch nur in Oberflächenbereiche des TiO_2 im untersuchten Temperaturbereich nach den Ergebnissen nicht erfolgt. Der verzögerte Übergang in die Rutilphase in den dotierten Präparaten, die aus dem stärker aktiven $TiO_2 \cdot aq$ dargestellt wurden, kann auf den hemmenden Einfluß der bevorzugt an innere Grenzflächen gebundenen OH^--Gruppen zurückgeführt werden.

Die bei Einstrahlung in das Gebiet der Absorptionskante ($\lambda \approx 365$ nm) durch Elektronen und Defektelektronen aus Valenzband-Leitungsband-Übergängen des TiO_2-Grundgitters ausgelösten photochemischen Reaktionen des TiO_2 in der Anatasphase werden von der durch die Darstellung vorgegebenen Oberflächenstruktur beeinflußt. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktion gegenüber einem organischen Reduktionsmittel (Ausbleichwirkung auf Chlorazol Sky Blue FF) unter UV-Einstrahlung im wesentlichen nur von der Besetzung des Sauerstoffionen-Teilgitters in Oberflächenbereichen des TiO_2 abhängt. Ist die TiO_2-Oberfläche entweder auf Grund einer durch den Alkohol aus der Darstellung bedingten Reduktion oder durch die bei Einbau von Li^+ erzeugten $|O|''$ an Sauerstoff verarmt, dann kann bei der Anfangsbedingung $p_{O_2} = 0$ (gegeben

durch die vollständige Umhüllung der Teilchen mit dem Reduktionsmittel) eine oxydative Zerstörung des Reduktionsmittels durch Sauerstoff aus dem Gitter nicht erfolgen. Eine Weiterreaktion mit aus der Gasphase durch photochemisch erzeugte Elektronen adsorbiertem Sauerstoff wird dadurch unmöglich, da eine Adsorption an der TiO_2-Oberfläche nicht erfolgen kann.

Für die photochemische Peroxidbildung ist auf Grund der Ergebnisse folgender Reaktionsablauf wahrscheinlich:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\cdot\nu} e' + |e|^{\cdot}$$

$$OH^{-(\sigma)} + |e|^{\cdot} \longrightarrow OH^{(\sigma)}$$

$$O_{2(g)} + e' \longrightarrow O_2^{-(\sigma)}$$

$$O_2^{-(\sigma)} + OH^{(\sigma)} \longrightarrow HO_2^{(\sigma)} + O^{-(\sigma)}$$

bei gleichzeitigem Ablauf der folgenden Reaktionen:

$$TiO_2 \xrightarrow{h\cdot\nu} e' + |e|^{\cdot}$$

$$HO_2^{(\sigma)} + e' \longrightarrow HO_2^{-(\sigma)}$$

$$OH^{-(\sigma)} + |e|^{\cdot} \longrightarrow OH^{(\sigma)}$$

$$O^{-(\sigma)} + OH^{(\sigma)} \longrightarrow HO_2^{-(\sigma)}$$

Die Weiterreaktion erfolgt dann zwischen dem gebildeten $HO_2^{-(\sigma)}$ und dem Sekundärwasser an der Oberfläche unter Bildung eines der Monoperoxo-titansäure ($H_4[TiO_3 \cdot O_2 \cdot aq]$) ähnlichen Komplexes. Damit wird deutlich, daß die für die photochemische Peroxidbildung wirksamen Parameter in der Reduktion der

Oberfläche (Entzug von Defektelektronen aus der Gesamtreaktion durch $O_2^{-(ads)}$), der Belegung der Oberfläche mit OH^--Gruppen (Verhinderung der Chemisorption von Sauerstoff aus der Gasphase als $O_2^{-(ads)}$ durch Verringerung der Zahl freier "Adsorptionsplätze") sowie der Gegenwart von Sekundärwasser (zur Bildung der gefärbten, peroxidischen Oberflächenverbindung erforderliche Komponente) zu sehen sind. Eine Mitwirkung der bei Einbau von Li^+ in das TiO_2-Gitter erzeugten Fehlstellen ($|O|^{\bullet\bullet}$) an der photochemischen Reaktion unter Verringerung der Peroxidbildung durch Entzug von e' aus der Gesamtreaktion auf Grund der Akzeptorwirkung der Fehlstellen etwa nach $|O|^{\bullet\bullet} + e' \rightleftharpoons |O|^{\bullet}$ kann nicht ausgeschlossen werden.

6 Experimentelle Hinweise

Darstellung des röntgenamorphen $TiO_2 \cdot aq$

In zwei Ansätzen werden je etwa 1500 g bei 133,5°C/3 Torr unter Zusatz von Na-Äthylat frisch destillierter, farbloser Titansäuretetraäthylester in 6 Ltr. unvergälltem Äthanol gelöst. Die Lösung wird innerhalb 2 Stunden unter starkem Rühren in etwa 40 Ltr. bidestilliertes Wasser eingetropft. Nach dem Absetzen des voluminösen, weißen Hydrolysats wird die überstehende Lösung abgehebert und verworfen. Der Niederschlag wird insgesamt viermal mit je 35 Ltr. bidestilliertem Wasser gewaschen und nach dem Absetzen die überstehende Waschlösung abgehebert. Anschließend wird der Niederschlag mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und bei etwa 2500 U/min. abzentrifugiert.

Darstellung der Präparate der Probengruppe I

Nach Bestimmung des Gehaltes an Trockensubstanz durch Ermittlung des Glühverlustes des feuchten, röntgenamorphen $TiO_2 \cdot aq$ wird der Niederschlag geteilt. Drei Anteile werden mit den für eine Dotierung mit 0,2 At.% Li^+ bzw. 0,02 At.% und 0,2 At.% Ta^{5+} berechneten Mengen alkoholischer Lösungen von $TaCl_5$ bzw. LiCl (Suspension von Li_2CO_3 in Alkohol und Lösen durch Zugabe von HCl) innig verrührt. Die Entwässerung der insgesamt vier Probenanteile (reines TiO_2 und drei dotierte Proben) erfolgt im Laufe von 3-4 Tagen in einer Gefriertrocknungseinrichtung bei einer konstant gehaltenen Temperatur des Trockengutes von 15-20°C und einem Vakuum von etwa 20 Torr. Das getrocknete TiO_2 wird im Achatmörser sorgfältig verrieben und gut vermischt.

Darstellung der Präparate der Probengruppe II

Das feuchte Hydrolysat der zweiten Fällung wird in fünf Anteile aufgeteilt. Die Dotierung erfolgt wiederum durch inniges Vermengen mit den auf Grund des Gehaltes an Trockensubstanz berechneten Mengen alkoholischer Lösungen von LiCl bzw. $TaCl_5$. Zusätzlich wird jedoch durch Zugabe entsprechender Mengen n/1o HCl der bei einer Dotierung mit o,2 At.% Ta^{5+} durch das $TaCl_5$ bedingte, maximal mögliche Gehalt an Cl^--Ionen in allen Proben konstant gehalten. Die Trocknung der Einzelproben erfolgt dann in der für die Probengruppe I beschriebenen Weise.

Zur Vermeidung unkontrollierbarer Alterungsvorgänge werden alle Präparate im Verlauf der Untersuchungen bei einer Temperatur von etwa 4-5°C (Kühltruhe) aufbewahrt.

Literaturverzeichnis

(1) K. Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, 2.Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1966

(2) R.W. Pohl, Phys. Z. 39(1938) 36; vgl. H. Pick, Springer Tracts in modern Physics 38(1965) 1

(3) J. Rudolph, Z. Naturforsch. 14a(1959) 727

(4) C. Renz, Helv. chim. Acta 4(1921) 961

(5) C.F. Goodeve, J.A. Kitchener, Trans. Faraday Soc. 34(1938) 57o

(6) F. Schoßberger, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A, 1o4(1942) 358

(7) W.A. Weyl, T. Förland, Ind. Engng. Chem. 42(195o) 257

(8) D.R. Kennedy, M. Ritchie, J. Mackenzie, Trans. Faraday Soc. 54(1958) 119

(9) F.S. Stone, An. Real Soc. espan. Fisica Quim., Ser. B, 61(1965) 1o9

(1o) G.A. Korsunovskii, Zhur. Fiz. Khim. 34(196o) 3, 241

(11) U. Kühnhold, Dissertation, Freie Univ. Berlin, 1962

(12) H. Knoll, R. Frydrych, U. Kühnhold, Naturwissenschaften 45(1958) 11, 262

(13) H. Knoll (Ref.), U. Kühnhold, Angew. Chem. 79(1967) 22, 998

(14) H. Knoll, Dissertation, Techn. Univ. Berlin, 1954 und Angew. Chem. 66(1954) 3o1

(15) M. Steidinger, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1964

(16) M. Steidinger, Dissertation, Freie Univ. Berlin, 1968

(17) C.F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. 33(1937) 34o

(18) H. Knoll, unveröffentlichte Untersuchungsergebnisse

(19) W. Wilke, Fritz-Haber-Inst. der MPG, Berlin, Privatmitt.

(2o) J. Oguntke, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1964

(21) H. Knoll, Naturwissenschaften 5o(1963) 16, 546

(22) H. Knoll, Naturwissenschaften 48(1961) 18, 6o1

(23) R. Frydrych, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1957 und Dissertation, Freie Univ. Berlin, 1961

(24) H.P. Boehm, M. Herrmann, Z. anorg. allg. Chem. 352(1967) 156

(25) O. Glemser, Angew. Chem. 73(1961) 785

(26) Ph. Weulersse, M. Balkanski, P. Aigrain, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. 25o(196o) 1246 und P.F. Cornaz, J.H.C. van Hooff, F.J. Pluijm, G.C.A. Schuit, Discuss. Faraday Soc. 41(1966) 29o

(27) R. Haul, G. Dümbgen, J. Phys. Chem. Solids 26(1965) 1

(28) K. Fischer, Angew. Chem. 48(1935) 394

(29) E. Eberius, Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, 2.Aufl., Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1958

(3o) E. Bonauguri, G. Seniga, Z. analyt. Chem. 144(1954) 161

(31) D.J.C. Yates, J. physic. Chem. 65(1961) 746

(32) R.E. Richards, J.A.S. Smith, Trans. Faraday Soc. 47(1951) 1261

(33) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 6o(1938) 3o9

(34) S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, J. Amer. chem. Soc. 62(194o) 1723

(35) A.G. Nasini, G. Saini, Handbuch der Katalyse, Band 5-II, S. 65

(36) D.M. Young, A.D. Crowell, Physical Adsorption of Gases, London 1962, S. 226

(37) F.M. Nelsen, F.T. Eggertsen, Analytic. Chem. 3o(1958) 1387

(38) G.F. Hüttig, K. Kosterhon, Kolloid-Z. 89(1939) 2o2

(39) F.F. Barblan, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 23(1943) 2, 295

(4o) R. Pepinski, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A, 1o2(1939) 119

(41) P.T. Dawson, J. Phys. 71(1967) 4, 838

(42) H. Gerritsen, J.-E.S. Sabisky, Physic. Rev. 125(1962) 1853

(43) W. Low, E.L. Offenbacher, Solid State Physics 17(1965) 135

(44) G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, 4.Aufl., Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1964

(45) G. Kortüm, M. Kortüm-Seiler, Z. Naturforsch. 2a(1947) 652

(46) G. Kortüm, P. Haug, Z. Naturforsch. 8a(1953) 372

(47) G. Kortüm, G. Schreyer, Angew. Chem. 67(1955) 616 und 694

(48) G. Kortüm, J. Vogel, Z. physik. Chem. (Frankfurt/M.) 18(1958) 11o

(49) G. Kortüm, W. Braun, G. Herzog, Angew. Chem. 75(1963) 653

(50) P. Kubelka, F. Munck, Z. techn. Physik 12(1931) 593

(51) A. Schuster, Astrophysic J. 21(1905) 1

(52) H.L. Schläfer, G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, S. 118, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/M.: 1967

(53) K.F. Jahr, Naturforsch. Med. Dtschl. 1939-1946, 25, III, S. 175

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr und Herrn Dr. H. Knoll angefertigt.

Herrn Prof. Dr. K.F. Jahr danke ich aufrichtig für die in jeder Hinsicht großzügig gewährte Unterstützung.

Herrn Dr. H. Knoll, durch dessen Anregungen und Diskussionen die Arbeit gefördert wurde, gilt mein besonderer Dank.

Für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen danke ich Herrn Prof. Dr. E. Wiesenberger und Fräulein U. Maier.

Am 19. Juni 1937 wurde ich, Jörg Oguntke, als Sohn des Stabszahlmeisters Erich Oguntke und seiner Ehefrau Margarete in Neiße/Oberschlesien geboren.
Ab 1944 besuchte ich die Volksschulen in Mühlatschütz/Oberschlesien, Lenzen/Elbe sowie in Berlin und wurde 1948 in das Rheingau-Gymnasium in Berlin-Friedenau aufgenommen. Ab 1952 besuchte ich das Goethe-Gymnasium in Berlin-Wilmersdorf und legte dort 1956 meine Reifeprüfung ab.

Zum Wintersemester 1956/57 wurde ich an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Freien Universität Berlin für das Fach Chemie immatrikuliert. 1960 legte ich hier die Diplom-Vorprüfung und 1965 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker ab.

Am 1.6.1968 wurde ich zum wissenschaftlichen Assistenten von Prof. Dr. K.F. Jahr am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin ernannt.

Seit dem 28.10.1966 bin ich verheiratet.

Druck:

DISSERTATIONSDRUCKSTELLE
der Ernst-Reuter-Gesellschaft
der Förderer und Freunde
der Freien Universität Berlin e. V.
Pächter: Franz Augustin
1 Berlin 33, Garystr. 45